



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ATIK SULARDAN ORGANİK BOYAR
MADDELERİN (RhB) GİDERİMİNDE
KULLANILACAK YENİ NESİL ANTIMON
AŞILANMIŞ KALAY OKSİT-ESASLI FOTO
KATALİZÖR NANOPARÇACIKLARIN
SENTEZİ**

Kübra ÇALIŞKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı**

Eylül-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Kübra Çalışkan tarafından hazırlanan “Atık Sulardan Organik Boyar Maddelerin (RhB) Gideriminde Kullanılacak Yeni Nesil Antimon Aşılınmış Kalay Oksit–Esaslı Foto Katalizör Nanoparçacıkların Sentezi” adlı tez çalışması 27/09/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Teoman Öztürk
(Selçuk Üniversitesi)

Danışman

Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM
(Konya Teknik Üniversitesi)

Üye

Dr. Öğr. Üyesi M. Şahin ATAŞ
(Konya Teknik Üniversitesi)

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I here by declareth at all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Kübra ÇALIŞKAN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANSTEZİ

ATIK SULARDAN ORGANİK BOYAR MADDELERİN (R_hB) GİDERİMİNDE KULLANILACAK YENİ NESİL ANTİMON AŞILANMIŞ KALAY OKSİT- ESASLI FOTO KATALİZÖR NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ

Kübra ÇALIŞKAN

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM

2024, 44 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM

Doç. Dr. Teoman ÖZTÜRK

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şahin ATAŞ

Çevre kirliliği tüm dünyayı ciddi derecede tehdit etmekte ve günden güne artmaktadır. Tüm canlılar için yaşam alanı olan toprak ve su bu durumdan ciddi derecede etkilenmektedir. Endüstriyel atıklardaki boyalar atılmadan önce su kaynaklarına bırakıldığında, su kaynaklarını kirletmektedir. Dolayısıyla bu atık maddeler için çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle boya molekülleriyle kirlenmiş suların düşük maliyetle temizleme işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Su kaynaklarındaki kirliliği kontrol altına almak için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik teknikler bulunmaktadır. Fotokatalitik malzemeler bu amaca yönelik etkili çözüm sunabilecek seçeneklerdendir. Fotokatalitik malzemeler güneş ışınması sayesinde elektron uyarımıyla tetiklenen kimyasal reaksiyonlar sonucunda bozucu/yok edici radikaller üreterek organik boyar madde moleküllerini çevreye zararsız bileşenlere dönüştürme özelliği gösteren ve bu etkileşim esnasında değişmeden kalan, temizleme fonksiyonlu metal oksitlerdir.

Günümüzde yaygın kullanılan fotokatalizör titanyum dioksit'dir (TiO₂). Bazı teknolojik uygulamalar için uygunluğu gösterilmiş olmakla birlikte performansı olumsuz yönde etkileyen, hızlı elektron-boşluk birleşimi, güneş ışınmasının küçük bir kısmı olan UV radyasyonla aktivite kazanması ve sentez süreçlerinde farklı fotokatalitik nitelikte türlü polimorfikTiO₂ oluşturma gibi sorunları TiO₂ 'nin kullanılabilirlik/verimliliğini kısıtlamaktadır. Bu tezin ana hedefi fonksiyonel özellikleri artırılmış kalay dioksit (SnO₂) esaslı fotokatalitik malzemeler geliştirilmesidir. Sıvı ortamdaki kimyasal kararlılığı, farklı Sn tuzlarından su-esaslı yöntemlerle sentezlenmeye imkân veren düşük maliyeti, zehirsiz olması ve optelektronik özellikleri kontrol etme yönünde metalik iyon kalkılamaya uygun elektronik yapısı gibi nedenlerle SnO₂ özellikle nanoparçacık halde fotokatalitik uygulamalar açısından uygun sistemdir.

SnO₂-esaslı parçacıklar nano ölçekte boyut kontrolüne ve kristal özelliklerinin iyileştirilmesine imkan veren hidrotermal yöntemler sentezlenecektir. Bu kapsamda yapılacak çalışmalarda nanoparçacıkların kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde sentezlenmesine yönelik olarak sentez sıcaklığı, basıncı, süresi, başlangıç çözeltilerinin konsantrasyon oranları, pH gibi deneysel sentez değişkenlerinin "performans-ilişkili kritik nanoparçacık özelliklerine" etkisi araştırılacaktır. Sentezlenecek nanoparçacıkların tüm yapısal, fiziksel, optik ve elektronik özelliklerindeki değişimler parametrik olarak belirlenecektir.

Katkılanan Sb miktarına bağlı SnO₂ nanoparçacıklarının fotokatalitik özellikleri bağlı atık sularda yaygın Şekilde bulunan metilen-mavisi, metilen-turuncusu, rodamin-B, ve Kongo-kırmızısı boya larını bozma performansları karşılaştırmalı olarak incelenecektir. Karşılaştırmalı kinetik analizlerle “performans- ilgili kritik nanoparçacıkların özellikleri” ve “Sb katkılama miktarı” ilişkili boyar madde uzaklaştırılması ve suların etkin Şekilde temizlenmesi için uygun Sb katkılı SnO₂ parçacıkların kimyasal dayanım, iyon salınımı özellikleri tespit edilecektir.

Anahtar Kelimeler:Fotokatalitik, kalay dioksit, metal oksit nanoparçacıklar, su arıtma, yeŐil süreçler



ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF NEXT-GENERATION ANTIMONY-DOPED TIN OXIDE-BASED PHOTOCATALYST NANOPARTICLES FOR THE REMOVAL OF ORGANIC DYES (RhB) FROM WASTEWATER

Kübra ÇALIŞKAN

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgical and Material Science**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM

2024, 44 Pages

Jury

**Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM
Doç. Dr. Teoman ÖZTÜRK
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şahin ATAŞ**

Environmental limitation, all environments pose serious threats and are increasing day by day. Soil and water, which are habitats for all living things, are seriously affected by this damage. When dyes in industrial wastes are released into water resources before being purified, water resources are not polluted. Therefore, environmentally friendly methods must be used for these waste materials. Therefore, low-cost cleaning processes of water contaminated with dye molecules are needed. There are various physical, chemical and biological techniques to obtain a control certificate that prevents water violations. Photocatalytic methods are among the options that can provide effective solutions for this purpose. Photocatalytic properties are metal oxides with cleaning properties that store organic dye molecules by producing chemical solutions triggered by electron excitation thanks to solar radiation, transforming them into harmless care and remaining unchanged during this process.

The most commonly used photocatalyst today is titanium dioxide (TiO₂). Although its properties have been shown for some technological applications, problems such as performance drawbacks, rapid electron-hole combination, storage of activity against UV radiation, which is a small fraction of sunlight, and the formation of various polymorphic TiO₂ with different photocatalytic properties in synthesized packages, limit the usability/efficiency of TiO₂. The main target of this thesis is to develop tin dioxide (SnO₂) based photocatalytic methods with increased functional properties. SnO₂ is a system suitable for photocatalytic applications, especially in nanoparticle form, due to its chemical stability in liquid environment, low cost that allows water-based synthesis from different Sn salts, non-toxicity and electronic structure suitable for metallic ion amplification to control optoelectronic properties.

SnO₂-based particles will be synthesized by hydrothermal methods that allow size control at the nanoscale and improvement of crystal properties. In studies to be carried out in this context, the effects of experimental synthesis variables such as synthesis temperature, pressure, time, concentration ratios of starting solutions and Ph on "performance-related critical nanoparticle properties" will be investigated for the controlled and repeatable synthesis of nanoparticles. Changes in all structural, physical and optoelectronic properties of the nanoparticles to be synthesized will be determined parametrically.

Photocatalytic properties of SnO₂ nanoparticles depending on the amount of Sb added will be examined comparatively and their degradation performance of methylene-blue, methylene-orange, rhodamine-B, and Congo-red dyes commonly found in wastewater. With comparative kinetic analyses, the chemical resistance and ion release properties of Sb-doped SnO₂ particles suitable for the removal of dyestuffs related to the "performance-related properties of critical nanoparticles" and the "amount of Sb doping" and effective cleaning of water will be determined.

Keywords: photocatalytic, tin oxide, metal oxidenanoparticles, watercleaning, green processes



ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca her alanda bana yol gösterip destek olan danışmanım ve Sayın bölüm başkanımız Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel tez çalışmalarında yaptığı özverili katkılarından dolayı çalışma arkadaşım Ahmet SEÇER'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen kıymetli aileme ve biricik kızım Deniz'ime sevgimi, minnetimi ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

Kübra ÇALIŞKAN
KONYA-2024



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Kalay Oksit (SnO ₂)	4
2.2. Nanoparçacıklar	9
2.3. Yarı İletken Metal Oksit Nanoparçacıkları Sentez Yöntemleri	10
2.4. Hidrotermal sentez yöntemi	11
2.4.1. Hidrotermal sentez yönteminin çalışma prensibi	12
2.4.2. Hidrotermal sentez yönteminin avantajları	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. SnO ₂ Nanoparçacıkların Hidrotermal Yöntem ile Sentezi	15
3.1.1. Saf SnO ₂ nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezlenmesi	15
3.1.2. Sb aşılınmış SnO ₂ nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezlenmesi	17
3.1.2.1. Atomik olarak %0.1Sb aşılınmış SnO ₂ nanoparçacıkların sentezi ...	17
3.1.2.2. Atomik olarak %0.3 Sb aşılınmış SnO ₂ nanoparçacıkların sentezi ..	18
3.1.2.3. Atomik olarak %0.5 Sb aşılınmış SnO ₂ nanoparçacıkların sentezi ..	19
3.2. Nanoparçacıkların analitik yöntemlerle karakterizasyonu	19
3.3. Nanoparçacıkların fotokatalitik özelliklerinin/performanslarının belirlenmesi	20
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	21
4.1. Sb aşılınmış SnO ₂ nanoparçacıkların yapısal karakterizasyonu	21
4.2. Sb aşılınmış SnO ₂ nanoparçacıkların morfolojik karakterizasyonu	30
4.3. Sb aşılınmış SnO ₂ nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi	32
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
5.1. Sonuçlar	41
5.2. Öneriler	43
KAYNAKLAR	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å	:	Angstrom
Ag	:	Gümüş
Ag ₂ CO ₃	:	Gümüş Karbonat
Al ₂ O ₃	:	Alüminyum Oksit
Al ₂ TiO ₅	:	Alüminyum Titanat
Au	:	Gümüş
BaTiO ₃	:	Baryum Titanat
Bi ₂ WO ₆	:	BismutTrioksowolframmat
CaAl ₂ O ₄	:	Kalsiyum Alüminat
Co	:	Kobalt
Cr	:	Krom
CrO ₃	:	Krom Oksit
Cr ₂ O ₃	:	Krom (III) oksit
Cu ₂ O	:	Bakır(I) oksit
CuS	:	Bakır Sülfür
F	:	Flor
Fe	:	Demir
Fe ₂ O ₃	:	Demir (III) oksit
H ₂ O ₂	:	Hidrojen Peroksit
In	:	İndiyum
La	:	Lantan
MnO ₂	:	Manganez Dioksit
N	:	Azot
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
Nb ₂ O ₅	:	NiobyumPentoksit
Ni	:	Nikel
O ₂	:	Oksijen
Pb	:	Kurşun
Pd	:	Paladyum
Pt	:	Platin
Sb	:	Antimon
Sn	:	Kalay
SnCl ₄	:	Kalay(IV) klorür
SrTiO ₃	:	Stronsiyum Titanat
TiO ₂	:	Titanyum Dioksit
WO ₃	:	Tungsten Trioksit
Zn	:	Çinko
ZnO	:	Çinko Oksit
ZnS	:	Çinko Sülfür
Zn ₂ SnO ₄	:	Çinko Stannat
ZnWO ₄	:	Çinko Wolframmat
Zr	:	Zirkonyum
ZrO ₂	:	Zirkonyum Dioksit

Kısaltmalar

Atm	:	Atmosfer Basıncı
ATO	:	Antimon Kalay Oksit
Cm	:	Santimetre
CVD	:	Kimyasal Buhar Biriktirme
DI-su	:	Deiyonize Su
Dk	:	Dakika
Ev	:	Elektrovolt
Gr	:	Gram
MB	:	Metilen Mavisi
Mg	:	Miligram
ml	:	Mililitre
Nm	:	Nanometre
PC	:	Fotokatalitik
Ppm	:	Milyonda bir
PVD	:	Fiziksel Buhar Biriktirme
Rpm	:	Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
RhB	:	Rodamin B
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV	:	Ultraviyole
XPS	:	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	:	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Son yıllarda küresel ısınmayla birlikte, özellikle kurak ve yarı kurak bölgelerde su kaynaklarına ihtiyaç artmaktadır. Suyun insan hayatı için ne kadar önemli olduğu yadsınamaz bir gerçektir. Son yıllarda hızlı nüfus artışı, çarpık kentleşme ve endüstrileşmenin muazzam bir hızla gelişimi nedeniyle su kaynaklarına olan talep giderek artmış, bunun sonucunda ise zaten kısıtlı olan yeryüzü ve yeraltı kullanılabilir su kaynaklarında ek olarak kirlilik problemi ve var olanı koruyup tekrardan kullanabilme ihtiyaçları ortaya çıkmıştır. Suyun kaliteli olarak nitelendirilmesi için renk, koku ve tat gibi özelliklerin karşılanması gerekmektedir. Kaba bir değer olarak 100.000 den fazla çeşit ticari boya yıllık 7.10^5 ton üretilmektedir (Pearce et al., 2003). Yeryüzü ve yeraltı sularının kirlenmesinin en büyük nedeni fabrikalardan çıkan atıkların içeriğindeki organik boya moleküllerinin yüksek çözünürlüklerinden kaynaklanmaktadır. Bu fabrikalara başlıca örnek vermek gerekirse; tekstil, ilaç, kozmetik, boya ve temizlik malzemesi üreten fabrikaları sayabiliriz. Biyolojik olarak parçalanamayan boyar maddeler içeren bu sular insan ve çevre sağlığı için en temel problemlerden biridir.

Alternatif su kaynakları olarak kabul edilebilmesi için, organik boyar maddeleri içeren atık veya kirliliği belirli bir seviyenin üzerinde arıtılmış olması gerekmektedir. 1900'li yılların başlarından itibaren atık sularda bulunan doğal ve sentetik organik maddelerin varlığı suyun içme, sulama veya teknolojik uygulamalarda kullanımında insan ve çevre sağlığı için büyük bir sorun teşkil etmiş ve su yolu ile taşınan hastalıklarda anormal bir artış görülmesine neden olmuştur. Bu noktada bazı konvansiyonel sayılabilecek su temizleme/arıtma teknolojilerini ortaya koymakta fayda vardır. Su arıtma metodunda en kaba sayılabilecek yaklaşım klorlama yöntemidir. Fakat klorlama yöntemi agresif bir kimyasal yaklaşım olduğu için metalik boru, vana gibi iletim sistemlerinde oluşturduğu metalik iyon ya da kanserojen kadminyum, kurşun gibi ağır metal iyon kros-kontaminasyonuna neden olması veya klorun insan fizyolojisine olumsuz ve hastalık yapıcı etkilerinden dolayı alternatif arıtma tekniklerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Ayrıca bu yöntem boya ve benzeri organik moleküllerin üstünde benzer etkiler göstermemektedir.

Günümüzde, organik boyar madde içeren endüstriyel atık sulara uygulanan arıtma işlemleri genel olarak renk tabiri edilen organik boya moleküllerini sudan ayrıştırabilen bir kitlede (çamur, membran vb.) yoğunlaştırarak uzaklaştırılması veya organik

moleküllerin kısmen ya da tamamen parçalanarak yok edilmesine dayanmaktadır. Bu yöntemler;

Fiziksel bazlı yöntemler (adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimi)

Biyolojik bazlı yöntemler (aerobik, anaerobik ve biyosorpsiyon)

Kimyasal bazlı yöntemler (oksidasyon H_2O_2 -Fe(II) tuzları, ozon, fotokimyasal yöntem, elektrokimyasal yöntem, çöktürme vb.) olarak üç ana başlıkta gruplandırılabilir.

Yeryüzü ve yeraltı sularının kirletilmesinde büyük etkisi olan tekstil, boya, ilaç, kozmetik ve temizlik fabrikalarının atık suları yüksek hacimli ve bileşimi büyük atıklardır. Yukarda bahsettiğimiz fiziksel bazlı yöntemler atık suların hacminin küçük olduğu küçük olduğu kısımlarda etkilidir. Fiziksel bazlı metotlardan adsorpsiyon yönteminde aktif karbon kullanılması arıtım verimliliği açısından etkilidir fakat malzemenin pahalı oluşu farklı rejenerasyon ihtiyacı sorun oluşturmaktadır. Bir başka fiziksel yöntem olan membran filtrasyonu yönteminde ağırmadan sonra kalan atığın bertaraf edilmesi problem olmakta ve membranın tıkanma ihtimali gibi olumsuzluklar da söz konusu olabilmektedir. İyon değiştiriciler yönteminde ise yüksek maliyetlidir ve sadece iyonik haldeki zararlı bileşenleri etkisiz hale getirir.

Biyolojik bazlı yöntemler, fiziksel ve kimyasal yöntemlere kıyasla daha ekonomiktir fakat organik boyar maddelerin karışık kimyasal yapısından dolayı bozunmaya karşı direnç gösterirler ve arıtma için çok geniş havuzlara ihtiyaç duyuyor olması uygulamayı sınırlandırmaktadır(Bhattacharyya & Sarma, 2003). Biyolojik yöntemler düşük seviyede ve yavaş organik giderimi sağlarken, çıkış suyu estetik ve ekolojik açıdan düşük kalitede olmaktadır.

Kimyasal bazlı yöntemlerde ise kullanılan kimyasalların maliyeti ve çöktürme yönteminde oluşan çamur atık problemi teşkil etmektedir(Crini, 2006). Ozon (O_3) veya oksidasyon yöntemlerinin uygulanmasını sınırlayan faktör ise toksik yan ürünlerin oluşma potansiyelidir. Nispeten ucuz sistemlerden olan konvansiyonel aktif çamur sistemleri yalnız başına etkili bir boya giderimi sağlayamadığı için genellikle fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle veya anaerobik yöntemle birlikte kullanılmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Sanayi atık sularının temizlenmesinde uygulanabilecek yöntemlerde bahsedilen sorunlar dikkate alındığında fotokatalizm olarak adlandırılan yöntemden faydalanılabilmektedir. Fotokataliz yöntemi çevre dostu ve mevcut yöntemlere göre

çeşitli avantajlara sahip bir yöntemdir. Tehlikeli oksidanlar kullanılmadan, kirletici maddeler başka bir faza aktarılmak yerine yok edilir bu da; bu da SrTiO₃, BiTiO₃, WO₃, ZnWO₄, ZnO, CuS/ZnS, Ag₂CO₃, Bi₂WO₆, Nb₂O₅, Fe₂O₃, TiO₂, vb. yarı iletken metal oksitlerin aktivitesini gerektirir. Fotokatalizörler ışığın soğurulması ile bazı kimyasal reaksiyonları (organik bozucu süperoksit ve hidroksil radikalleri oluşturan) tetikleyen ve bu reaksiyonlar esnasında değişmeden kalan malzemelerdir (Türkyılmaz, 2021)

Fotokatalizörün ideal olabilmesi için ikincil bir kirliliğe neden olmayıp, korozyon direnci yüksek, toksik olmayan, düşük maliyetli ve yüksek görünür ışık verimliliğine sahip olup aynı zamanda stabilite oranı fazla olmalıdır.

Bu yarı iletkenlerin olumsuz etkilerine değinecek olursak;

•Yarı iletken malzemelerin çoğunda görünür ışık aktif değildir veya zayıf aktivite gösterir,

- Yüksek bant boşluğu enerjisi,
- Hızlı elektron boşluğu (e⁻ /h⁺) çifti rekombinasyon oranı,
- Nanopartiküllerin aglomerasyonu,
- Fotokatalizden sonra katalizörün sulu çözeltiden ayrılmasında zorluk,
- Tekrar kullanılabilirlik.

Fotokataliz yöntemi organik molekülleri tamamen yok edebildiği gibi, kimyasal ve biyolojik anlamda tolere edilebilen daha zararsız ara bileşenlere de dönüştürebilmektedir. Ayrıca atık üretmemekte, arıtıcı/ayırıştırıcı bileşen için rejenerasyon ve yenileme gerektirmeden sürekli ve zahmetsiz olarak sürdürülebilir niteliktedir.

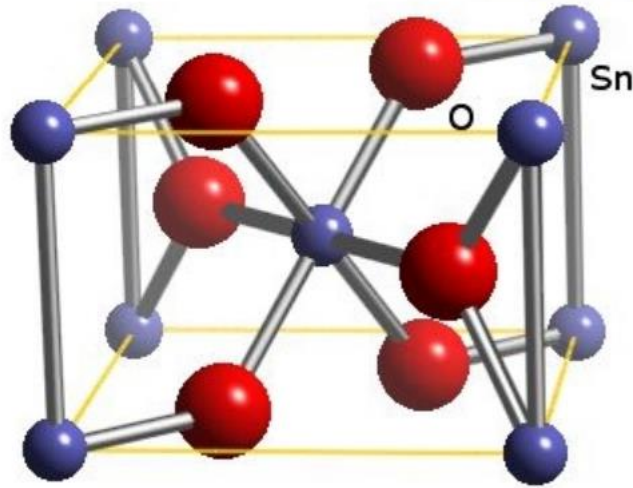
Fujishima ve Honda 1972 yılında, en yaygın ve geleneksel fotokatalitik malzeme olarak bilinen TiO₂ kaplanmış elektrotlar ile suyun fotokatalitik parçalanmasını gerçekleştirerek fotokataliz alanındaki ilk çalışmayı yapmışlardır. Bu çalışmanın sonrasında bilim insanları, yaklaşık 50 yıllık süreçte, bu mekanizma esaslı enerji depolama, heterojen katalizleme ve yenilenebilir enerji konuları olmak üzere birçok yenilikçi çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Günümüzde, TiO₂ ve ikincil olarak ZnO, kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara karşı inert olmaları, insan ve çevre sağlık açısından toksik olmamaları, kolay ve ucuz ulaşılabilir olmaları ve fotokatalitik reaksiyonlarda kararlı olmaları gibi sebeplerden dolayı en yaygın çalışılan fotokatalizör özellikli metal oksitlerdir. Fakat pratik uygulamalar için TiO₂ ve ZnO'nun fotokatalitik performansını olumsuz yönde etkileyen karakteristik hızlı elektron-boşluk çifti birleşme eğilimleri,

sentezleme sürecinde düşük/farklı fotokatalitik nitelikte farklı polimorfik fazlar oluşturabilmeleri ve katalitik aktivite için etkin olarak güneş ışığının az olan özel ışımalarını (UV) gerektirmeleri gibi bazı sorunları hala problem teşkil etmektedir. Bu sebeplerle, fotokatalizör malzeme olarak TiO_2 ve ZnO dışında etkin bir şekilde kullanılacak alternatif malzeme arayışı hala devam etmektedir. Atık suların boyar maddelerden dezenfektasyonunda fotokatalizör yarı iletken malzeme olarak kullanılacak diğer ışık duyarlı malzemeler WO_3 , MnO_2 , Cu_2O , Fe_2O_3 , $CuCrO_2$, Zn_2SnO_4 olarak sıralanabilirler.

Yukarda bahsedilen yeni nesil metal oksit ailesinden sayılabilecek olan ve stannik oksit olarak da bilinen kalay (IV) oksit, SnO_2 formülüne sahip inorganik bir bileşiktir. Renksiz, diyamanyetik ve amfoterik bir katıdır. Çoğu fotokatalizör malzemeye kıyasla insan sağlığı için daha zararsız olan SnO_2 , nanoparçacıklar halinde ise soluma yoluyla uzun süre maruz kalındığında üst solunum yollarında tahrişe neden olabilmektedir [Touidjen vd., 2016], sıvı ortamlarda kullanımında ise bu sorun minimal düzeydedir. Ek olarak, SnO_2 nano yapılar elektron hareketliliği, yüksek ve kolayca kontrol edilebilir elektriksel iletkenliği, farklı Sn-tuzlarından sıcaklık-ve-essaslı yöntemlerle sentezlenmeye imkan veren düşük maliyeti ve agresif asidik ve alkalın ortamlardaki kimyasal dirençler gibi özelliklerinden dolayı gaz sensörlerinde ve lityum iyon pillerinde kullanılabilir. Fotokatalitik uygulamalarda saf SnO_2 'nin kullanımı geniş enerji bant aralığı enerjisi (3.6 eV) ve ışık etkisinde üretilmiş elektron-boşluk çiftlerinin hızla tekrar birleşme eğilimleri nedeniyle kısmen sınırlıdır.

2.1. Kalay Oksit (SnO_2)

Kalay oksit, doğal olarak mineral formda bulunan inorganik bir oksittir. Geniş bant boşluğuna sahip ($E_g=3.6$ eV), n tipi yarı iletkenlik gösteren bir metal oksittir (Bhattacharyya & Sarma, 2003). Mohs sertlik skalasında belirtildiği gibi SnO_2 'nin sertlik değeri 6,5'tir. Birçok metalle alaşım yaparak sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Aynı zamanda hem kimyasal hem de mekanik açıdan yüksek bir dayanıma sahiptir.



Şekil 2.1. SnO₂'nin tetragonal düzende kristallenen yapısı: Rutil(Akın, 2012)

SnO₂ inorganik bileşiği diyamanyetik yapıya sahip olup renksizdir. SnO₂ yarıiletken filmleri katkılıandığında elektrik iletkenliği yükselir ve cam yüzeylere yapışan güçlü mekanik özelliklere sahiptir. Kimyasal olarak kararlı olmasının yanında, mekanik olarak sert olan SnO₂ filmleri yüksek sıcaklıklara karşı da oldukça dayanıklı bir malzemedir(Laurent et al., 1997; Racheva & Critchlow, 1997; Zhou et al., 2001).

SnO₂ hata kimyası açısından stokiyometrik bileşen oluşturma niteliği düşük karakterdedir ve iletkenlik gibi temel malzeme özellikler büyük oranda yapısında oluşturulabilecek oksijen boşlukları gibi hatalarda değiştirilebilir. Bu nedenle SnO₂'nin fonksiyonel özelliklerini iyileştirmede kullanılacak basit bir yaklaşım Sn iyonu yerine geçebilecek farklı değerlikte metal iyonu aşılmalıdır. Uygun miktarda ve türde iyonik katkılamayla, SnO₂ yapısında uygun kusur seviyeleri oluşturarak bant boşluğunun azaltılmasıyla SnO₂'nin elektriksel ve optiksel özelliklerinde değişimler gerçekleştirmek mümkündür. Sözelimi, uygun indiyum katkılamasıyla yarı-iletkenlik başlangıç değerlerinden metalik elektriksel iletkenliğe yakın değerlerin sağlandığı ITO yapılar en yaygın kullanılan geçirgen iletken oksitlerdir. Bu noktada pratik uygulamalarda istenilen performansa ulaşılabilmesi için metalik iyon seçimi önem kazanmaktadır. Şimdiye kadar, çeşitli metal iyonları, indiyum(In⁺³) (Salehi, 2002), çinko (Zn⁺²) (Jia et al., 2014), demir (Fe⁺³) ve kobalt (Co⁺²) ve ametal iyonları (flor (F-) ve azot (N-)) olmak üzere farklı değerlikte birçok iyonik katkılar SnO₂'ye aşılanmıştır. Aşılama elementi olarak paladyum (Pd) , platin (Pt) ve nikel (Ni) genellikle SnO₂ nanoparçacıkların gaz-sensör uygulama alanlarındaki etkinliklerini geliştirmek için katkılanmışlardır. SnO₂ nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitelerini artırmak için en yaygın şekilde kullanılan aşılama elementi

gümüş (Ag) ve altındır (Au). Ancak Ag ya da Au'nun maliyeti ticari anlamda problem teşkil etmektedir. TiO_2 'e alternatif olabilecek yeni nesil uyarlanmış fotokatalizör sistemlerin fonksiyonel özellikleri iyileştirmenin ötesinde bu amaca ekonomik noktada da verimli bir şekilde ulaşmayı sağlaması beklenmektedir.

Var olan literatürde, farklı yaklaşımlar kullanılarak SnO_2 'e metal iyonlarının aşılması yöntemiyle ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Örneğin, Xiaohua Jia ve ekibi, çökeltme yöntemiyle sentezledikleri SnO_2 yapısına çeşitli miktarlarda Zn aşımış ve bu aşılamanın fotokatalitik özellikler üzerindeki etkisini araştırmışlardır (Jia et al., 2014). Yaptıkları çalışmada, Zn^{+2} iyonlarının SnO_2 'nin bant aralığı enerjisini azalttığını ve bu azalmanın, ışık enerjisiyle uyarılan elektron ve boşluk çiftlerinin etkin bir şekilde ayrılmasını sağlayarak yüzey yükü taşıyıcı aktarım hızını artırdığını gözlemişlerdir. Ancak, Rodamin B boyasının tam bozunumuna ulaşması 180 dakika sürmüştür, ki bu süre endüstriyel atık suların boyar maddelerden arındırılmasında yetersizdir. Benzer şekilde, N. Shanmugam ve meslektaşları da çökeltme yöntemiyle sentezledikleri Zn-aşımış SnO_2 nano yapıların fotokatalitik aktivitesini etkileyen faktörleri incelemişlerdir (Shanmugam et al., 2016). Bu çalışmada, parçacık boyutunun ~16 nm'ye düştüğünde, ışımaya sonrasında %98'e varan bozunum oranları elde edilmiştir. SnO_2 gibi nano yapıların özellikleri parçacık boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Parçacık boyutu küçüldükçe, iç yapıdaki mesafeler azalır ve elektrokimyasal işlemler için gereken zaman skalası kısalmaya başlar. Bu nedenle, daha küçük parçacıkların daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermesi beklenir.

SnO_2 'ye katılacak metal iyonlar, fonksiyonel ve yapısal özellikleri olumlu şekilde değiştirebilirken bazı riskleri de beraberinde getirebilir. Örneğin, In katkısının ($SnO_2:In$) nanoparçacıkların solunmasıyla kronik ve pulmoner zehirlenmeye neden olduğu tespit edilmiştir (Nagano et al., 2011; Omura et al., 2002). Bu nedenle, fotokatalizör malzemelerin suların organik boyar maddelerinden arındırılmasında kullanılması, kendilerinin veya üretim aşamasında kullanılan toksik çözücüler ve kimyasallar nedeniyle insan ve çevre sağlığına zarar verebileceklerini göstermektedir. Bu zararların önlenmesi için çevre dostu malzemelerin kullanılması gereklidir. Bu projede, benzer endişeler geçerli olup, SnO_2 esaslı nanoparçacıkların sıvı ortamda olası kimyasal/fiziksel değişimlerinin (çözünme, iyon salımı vb.) belirlenmesi, projenin deneysel çalışmalarının hedefleri arasındadır.

SnO_2 'e katılacak olan antimon iyonu (Sb), ekonomik ve fonksiyonel açıdan uygun bir seçenek olarak düşünülmektedir. Antimon, saf formda gümüşü beyaz renkte

bir metal olup, aynı koordinasyon sayısında (VI) Sn⁺⁴ iyonları 0.69 Å iyonik yarıçapa sahipken Sb⁺³ iyonları 0.76 Å iyonik yarıçapa sahiptir (Shannon et al., 2008). Aşılma işlemiyle, Sb⁺³ iyonlarının SnO₂ kristal kafes yapısındaki atom pozisyonlarına yerleşmesi beklenmektedir. Bu iyonik yarıçap farklılığı, SnO₂'nin kafes parametrelerinde değişiklikler ve buna bağlı olarak hata kimyasındaki değişimlerle sonuçlanacak ve bu da SnO₂'nin elektron iletkenliğini önemli ölçüde etkileyecektir.

Ancak, antimonun aşırı miktarlarda suya karışması sağlık açısından zararlıdır. Dünya Sağlık Örgütü'nün yayınladığı rapora göre, yüksek Sb içeren içme suyu kusma ve karın ağrısına neden olabilir ve uzun süreli maruziyet mide ülserine yol açabilir (Bowen, 1979). Genellikle yeraltı ve yüzey sularında bulunan antimonun konsantrasyonu normalde 0.1 ila 0.2 µg/litre arasındadır ve içme suyu için kabul edilebilir sınır 0.6µg/litre olarak belirlenmişti (Cooper & Harrison, 2009). Bu nedenle, Sb'nin içme sularında düşük miktarlarda bulunması sağlık açısından problem teşkil etmemektedir.

SnO₂:Sb nanoparçacıkları, şeffaf iletken oksitlerin önemli bir üyesi olarak kabul edilir ve kimyasal, mekanik ve çevresel açıdan kararlılıkları kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bu nanoparçacıklar, görünür ışık bölgesinde yüksek optik şeffaflık, iyi elektriksel iletkenlik ve kararlılık gösterirler. Bu özellikler SnO₂:Sb nanoparçacıkların fotovoltaik ve optoelektronik cihazlarda kullanılmasını sağlamıştır (Wang et al., 2010).

Ni ve arkadaşlarının 2009 yılında gerçekleştirdiği bir çalışmada, sol-jel yöntemiyle sentezlenen SnO₂:Sb ince film yapısında SnO₂ kristal kafesindeki Sn iyonlarının yerine homojen şekilde dağılan Sb iyonlarının varlığının p-tipi iletkenlik sağladığını ve yapıda boşluk konsantrasyonunun aşılama miktarıyla arttığını göstermiştir (Ni et al., 2009). Bu zamana kadar, SnO₂:Sb nanoparçacıkları çeşitli yöntemlerle sentezlenmiştir: katı hal reaksiyonu, çökeltme, sol-jel, sprej piroliz, ve hidrotermal yöntemler (Ravichandran & Philominathan, 2008; Zhong et al., 2012). Ancak, çökeltme yöntemi, Sb atomlarını SnO₂ kristal kafesine dahil etmek için yüksek ısı işlem sıcaklığı (>500°C) gerektirmesi nedeniyle parçacık boyutunu artırabilir ve parçacıkların topaklanmasına yol açabilir. Metal yarı iletken oksit nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesi genellikle parçacık boyutuyla ters orantılı olarak azalır (Yıldırım et al., 2013). Bu nedenle, SnO₂ nanoparçacıklarının en etkin fotokatalitik performansı sergileyeceği nano boyutta ve yüksek kristallikte doğrudan sentezlenmesini sağlayacak bir sentez metodu seçimi önemlidir. Bu bağlamda, projede kullanılacak olan hidrotermal yöntem, ek bir ısı işleme ihtiyaç duymadan düşük sıcaklıkta ve yüksek basınçta, saf ve Sb

aşılmiş SnO₂ nano yapıların kontrollü ve tekrarlanabilir bir şekilde sentezlenmesini sağlayan verimli bir üretim tekniği olarak tercih edilmiştir.

Bu tezin amacı; “tekstil, boya, ilaç, kozmetik ve temizlik malzemesi üreten fabrikalardan çıkan en yaygın organik boyar maddelerden biri olan Rodamin B (RhB) içeren atıklardan kirlenen yeryüzü ve yeraltı suların etkin bir şekilde temizlenebilmesidir”. Literatürde SnO₂:Sb nanoyapıların çeşitli metotlarla sentezi ve bu nanoparçacıkların hidrojen ya da fotoakım (Bouznit & Henni, 2019), üretim performansları üzerine ve yukarıda bahsedilen optoelektrik uygulamalar yönelik çalışmalar bulunmasına rağmen SnO₂:Sb nano yapılaraya yönelik temel hipotezler olarak sorgulanacak olan miktar kontrollü olarak Sb-katkısının gerçekleştirilebilmesi ve bunun fotokatalitik özellikleri iyileştirmesi yönünde etkisine dair yapılan sistematik bir çalışma bulunmamaktadır. Literatürdeki bu eksikliğin doldurulması için bu malzemelerin fotokatalitik aktivitesini olumlu ya da olumsuz değiştirebilecek sentez süreç parametreleriyle bağlantılı/ilgili temel malzeme özellikleri üzerinde sistematik bir şekilde çalışma yapılacaktır. Bu bağlamda, fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörlerden malzemenin yüzey alanı ve parçacık boyutu ve Sb-katkılama veriminin sentez ortamı pH değeri, iyonik saturasyon, hidrotermal ünite sıcaklığı ve süresi gibi üretim süreç parametreleriyle ilişkilendirmesi detaylı bir şekilde incelenecektir. Sb-aşılama noktasında (verimlilik, mekanizma, elektronik yapıda değişimler, kimyasal dayanım ve iyon salınım davranımı gibi), elde edilecek bulguların bilimsel yayına yönelik özgün değeri olduğu değerlendirilmektedir. Öte yandan SnO₂:Sb nanoparçacıkların incelenecek tüm boyar maddelere karşı sergileyecekleri fotokatalitik performans ve kararlılık testleri projenin teknolojik ve uygulama yönünden özgün yanıdır.

Daha önce belirtildiği gibi, fotokataliz için kullanılan nanoparçacıkların uyarılması için gereken UV ışınları bu yöntemin etkinliğini olumsuz etkileyen önemli bir faktördür. Bu nedenle, güneş ışınlarında bulunan görünür ışıktaki da fotoaktif olan malzemelerin geliştirilmesi, bu yöntemi daha ekonomik ve çevreci hale getirecektir, çünkü ışık kaynağı için gereken enerji ihtiyacını azaltacaktır. Özetle, önerilen proje, SnO₂:Sb nano yapıların üretimini ve fotokatalitik özelliklerini kapsamaktadır. Literatürde sunulan ve eleştirel olarak değerlendirilen bilgiler ışığında, yapılan tez çalışmasında düşük konsantrasyonlarda (atomik olarak % 0.1, 0.3 ve 0.5) Sb metal iyonlarının eklenmesiyle SnO₂:Sb nano yapıların sentezleneceği ve bu yapıların UV ışık altında Rodamin B boyalarına karşı fotokatalitik etkileri ve kimyasal dayanıklılıklarının inceleneceği belirtilmektedir. Daha önce fotokatalitik özellikleri incelenmemiş SnO₂:Sb

nanoyapıların sentez süreçlerinin kontrol edilebilir performans ile ilgili kritik nanoparçacık özellikleri ve UV ışık altında karşılaştırmalı fotokatalitik performanslarının sistematik bir şekilde ilişkilendirilmesi, bu tezi literatürdeki benzer çalışmalardan ayırmaktadır.

2.2.Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar, günümüz teknolojisinde büyük beklentilere sahip bir malzeme sınıfıdır. Bu parçacıklar, var olan dört temel malzeme türünden (metal, seramik, polimer ve kompozit) birine ait olabilir. Nanoparçacıkları diğer malzeme sınıfından ayıran temel özellik kimyasal yapıları yerine boyutlarına göre sınıflandırılmalıdır.

Boyutsal açıdan bir parçacığın nano yapıda olabilmesi için genellikle 100 nm altında olması gerekmektedir. Nanometre ölçeğinde (10^{-9} m) bu boyutlara ulaşmak mümkündür. Nanoparçacıkların yüzey alanları, benzer hacimdeki veya kütledeki parçacıkların alanlarından daha büyük olduğu için bu ölçüde oldukça küçüktür. Ayrıca bütün kimyasal reaksiyonlar parçacığın yüzeyinde gerçekleştiği için yüzey alanının büyümesi, parçacığın sahip olduğu özellikleri değiştirebilir.

Malzemelerin boyutları küçüldükçe hem hacme giren parçacık sayısında hem de yüzey alanında artış gözlenir. Örneğin, $4/3\pi r^3$ hacme sahip küp şeklindeki bir malzemenin çapı 10 kat düşürüldüğünde, aynı miktarda madde için 10.000 kat daha fazla parçacığa sahip olunur (Çağlayan, 2014).

Malzemelerin yüzey alanı ile boyutu arasında ters orantı olduğu bilinmektedir. Malzemenin çapı 100 kat düşürüldüğünde, yüzey alanı buna karşın 100 kat artar (Link & El-Sayed, 1999).

Nanoparçacıklar; katı, sıvı ve gaz fazında birçok yöntemle üretilebilir. Bu yöntemler arasında:

1. Gaz Fazı İşlemleri:

- Asal gaz yoğunlaştırma: Asal gazların yoğunlaştırılması yöntemi.
- Fiziksel buhar biriktirme: Buhar fazındaki maddelerin katılaştırılması
- Kimyasal buhar biriktirme: Kimyasal reaksiyonlarda buhar fazındaki maddelerin katılaştırılması.

- Alev sentezi: Yüksek sıcaklıkta gaz fazındaki maddelerin reaksiyonu sonucu nanoparçacıkların oluşumu.

2. Sıvı Faz İşlemleri:

- Hızlı Katılaştırma: Sıvı fazdaki maddelerin hızla katılaştırılması.
- Sol-jel: Jel formunda olan sıvı fazın katılaştırılması.
- Elektrodopolama: Elektrokimyasal yöntemle sıvı fazdaki maddenin yüzeyine katı tabaka oluşturulması
- Püskürtmeli dönüşüm prosesi: Sıvı fazdaki maddenin püskürtülerek katılaştırılması.

3. Katı Faz İşlemleri:

- Mekanik aşındırma: Katı fazdaki maddenin mekanik kuvvetlerle parçalanması
- Devitrifikasyon: Cam benzeri malzemelerin katı fazdaki yapılarının değiştirilmesi.

Nanoparçacık sentez yöntemleri iki temel kategoriye ayrılır.

- Yukarıdan-Aşağıya (Top-Down) Sentez Yöntemi:

Bu yöntemde, büyük boyutlara sahip bir madde fiziksel olarak kesme, öğütme ve oyma gibi küçültme işlemlerine tabi tutularak nanoparçacıklar üretilir.

Aşağıdan- yukarı sentez yöntemine göre, yukarıdan-aşağıya sentez yöntemi daha maliyetli etkin ve özel işlem basamaklarına ihtiyaç duymadan uygulanabilir.

- Aşağıdan-Yukarıya (Bottom-Up) Sentez Yöntemi:

Bu yöntemle, atomlar ve moleküller herhangi bir özel işleme ihtiyaç duymadan bir araya gelerek nanoparçacıkları oluşturur.

Bu doğal birleşme olayı geri döndürülebilir ve doğada anlık olarak meydana gelebilir. Malzemelerin yapısında bulunan Van der Waals, kapiler ve hidrojen bağları gibi zayıf bağ kuvvetleri bu süreci etkiler.

2.3.Yarı İletken Metal Oksit Nanoparçacıkları Sentez Yöntemleri

Yarı iletken metal oksit nanoparçacıklar; nanoteknoloji, biyomedikal uygulamalar, kataliz ve enerji depolama gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu parçacıkların sentezi, boyutları, kristal yapısı ve yüzey özellikleri gibi faktörleri

dikkate alınarak gerçekleştirilmelidir. Yaygın olarak kullanılan bazı yarı iletken metal oksit nanoparçacıkları sentez yöntemleri:

- Hidrotermal Yöntem
- Kimyasal Çöktürme Yöntemi
- Sol-Jel Yöntemi
- Yüksek Enerjili Toplama Yöntemi
- Elektro Eđirme Yöntemi
- Birlikte Çöktürme Yöntemi
- Püskürtme Yöntemi
- Isıl Yöntem
- Sonokimyasal Yöntem
- Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi vb.

2.4.Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal kelimesi jeolojik kökene aittir ve İngiliz yerbilimci Sir Roderick Murchison tarafından, sıcaklık ve basıncın yüksek olduğu yer kabuğunda çeşitli kayaç ve minerallerin oluşumu sonucu değışikliklerin tanımında kullanılmıştır. Doğal ortamda oluşan minerallerin, laboratuvar ortamında da sentezlenebilmesi amaçlanmaktadır(Yılmaz, 2004).

Son on beş yıldır, hidrotermal teknik özellikle çeşitli bilim insanları ve teknologlar arasında popülerlik kazanmıştır. Bu teknik, İngiliz jeolog Roderick Murchison (1792-1871) tarafından ilk kez kullanılmıştır. Murchison, yüksek sıcaklık ve basınç altında suyun etkisiyle oluşan yer kabuğu değışikliklerini anlamak için hidrotermal teknikten yararlanmıştı.

1839 yılında, Alman kimyager Robert Wilhelm Bunsen, 100 bar basınç ve 200 °C sıcaklıkta kalın duvarlı cam tüpler içinde sulu çözeltilerle ilk kimyasal hidrotermal reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Bu koşullar altında, baryum karbonat ve stronsiyum karbonat kristalleri oluşturmuş ve bunları sulu veya diğer çözücü ortamlarda elde etmiştir.

Hidrotermal teknik, farklı bilim dallarından teknoloji uzmanlarının ve bilim insanlarının ilgisini çekmiştir. Günümüzde son derece disiplinler arası bir konu ve teknik olan hidrotermal yöntemi jeologlar, fizikçiler, kimyacılar, biyologlar, seramikçiler ve mühendisler gibi birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Hidrotermal teknik, 19. yüzyılda başlamasına rağmen, materyallerin hidrotermal yöntemle sentezinin savaş sonrası dönemde artması dikkat çekicidir. Bu dönem öncesinde, hidrotermal koşullar altında sentezlenen bileşiklerin çoğu, aslında laboratuvar simülasyonları ile kaya, mineral ve cevher kaynaklı doğal analoglardan elde edilmiştir.(Ay, 2011)

2.4.1. Hidrotermal sentez yönteminin çalışma prensibi

Belirli sıcaklıkta ve atmosferik basınç altında kararlı olmayan fazlar, yüksek basınç altında düşen serbest enerji ile stabil hale getirilirler. Hidrotermal sentezde, metal oksitlerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan iki farklı mekanizma vardır: direkt dönüşüm ve çözünme-çökme. Direkt dönüşümde, çözelti içinde bulunan bileşenler doğrudan faz değişimine uğrarlar. Çözünme-çökme mekanizmasında ise bileşenler öncelikle çözelti içinde çözünür, daha sonra aşırı doyum noktasına ulaşırlar ve ardından çöklerler(Riman et al., 2002; Yoshimura & Byrappa, 2008).

Hidrotermal sentez yöntemi, diğer toz üretim teknikleriyle karşılaştırıldığında, istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip en karmaşık malzemelerin bile sentezlenmesine olanak tanır. Ayrıca, ileri teknoloji seramik tozları hidrotermal yöntemle herhangi bir kalsinasyon süresine gerek kalmadan tek adımda sentezlenebilir. Geleneksel yöntemlerle üretilen tozlar genellikle çöktürme sürecinden sonra istenilen fazın elde edilmesi için kalsinasyona tabi tutulur. Ancak bu işlem, ince partiküllerin bir araya gelmesine ve termal olarak büyümesine neden olabilir. Bu sorunun üstesinden gelmek için hidrotermal yöntem tercih edilir. Hidrotermal yöntemle, homojen, ince taneli, dar boyut dağılımına ve yüksek saflığa sahip tozlar üretilebilir. Ayrıca, süreç parametrelerinin kontrolüyle, istenilen tane boyutu, dağılım ve morfolojiye sahip tozlar sentezlenebilir.

Son yıllarda teknolojik ve bilimsel alanda popülerliği hızla artan hidrotermal sentez yöntemi, çeşitli malzemelerin üretimini mümkün kılmaktadır. Çizelge 2.2'de, hidrotermal yöntemle sentezlenmiş yüksek performanslı malzemeler ve bu malzemelerin uygulama alanları listelenmiştir.(Eral, 2006).

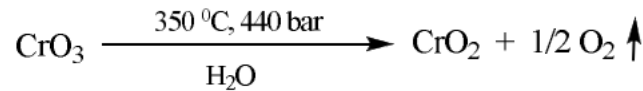
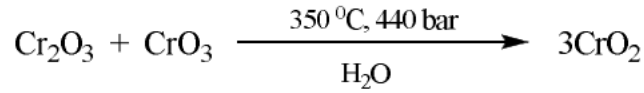
Çizelge 2.2. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş yüksek performansa sahip malzemeler ve uygulamaları (Eral, 2006).

Fonksiyon	Malzeme	Uygulama
Elektriksel Yalıtkan	Al ₂ O ₃	IC devre altlıkları
Ferroelektrik	BaTiO ₃ , SrTiO ₃	Seramik kapasitörler
Piezoelektrik	Pb(Zr, Ti)O ₃	Sensörler, transdüserler
Optik	(Pb,La) (Zr,Ti)O ₃	Elektro-optik video görüntüleme, depolama
Termal Yalıtkan	CaAl ₂ O ₄	Refrakterler
Metal Alaşımlar	Cr, Co, Ni	Yüksek performanslı metal alaşımları
Yarıiletkenler	BaTiO ₃ , ZnO-Bi ₂ O ₃ , geçiş metal oksitleri	Varistörler
Kimyasal	ZnO, Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ , zeolit	Kimyasal sensörler, katalizörler, gaz adsorpsiyonu
Yapısal	ZrO ₂ (TZP), Al ₂ TiO ₅	Otomativ, metal filtreler, ısı dönüştürücüler
Biyolojik	Hidroksiapatit	Yapay kemik
Manyetik	γ-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , BaFe ₁₂ O ₁₉	Manyetik (data/ses/görsel) depolama
Renklendirici	Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ - (Ni, Sb), ZnFe ₂ O ₄	Seramik boyalar, plastik renklendiriciler
Elektriksel İletken	Değerli metaller ve alaşımlar, indiyum kalay oksit	Transparan iletken filmler

2.4.2. Hidrotermal sentez yönteminin avantajları

Rabenau (1985) tarafından belirtilen literatüre göre, hidrotermal teknik, diğer geleneksel tekniklere kıyasla bir dizi avantaj sunmaktadır:

Hidrotermal yöntem özellikle, sentezlemesi zor olan ve yükseltgenme basamağı yüksek öneme sahip geçiş metal bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılabilir (Rabenau, 1985). Örneğin, ferromanyetik krom (IV) oksit, aşırı miktarda CrO_3 ve Cr_2O_3 'ün oksidasyonu ile elde edilebilir.



(2.1)

Hidrotermal yöntem, düşük sıcaklık fazları olarak bilinen bileşiklerin hazırlanmasında etkili bir yöntemdir. Özellikle α -kuvars ve α -berlinit gibi bileşikler bu yöntemle sentezlenebilir.

Ayrıca, hidrotermal yöntem, tellürün subiyot yarı kararlı bileşiklerinin sentezinde oldukça faydalıdır. Örneğin, Te_2I ve β - TeI gibi bileşikler bu yöntemle başarıyla üretilebilir ve bu tür sentezlerde rakipsizdir.

Hidrotermal teknoloji, inorganik materyallerin sentezinde konvansiyonel ve konvansiyonel olmayan yöntemlere göre birçok avantaj sunar. Bu yöntemle tek kristaller, tozlar, lifler, monolitik seramik cisimler, metalik kaplamalar, polimerler ve seramikler gibi inorganik malzemelerin çeşitli formları hazırlanabilir.

Hidrotermal teknoloji, düşük sıcaklıklı işlemlerde enerji tasarrufu sağlar ve atıkların geri dönüşümlü olabilmesi, geri dönüşümü olmayan atıkların uygun ve güvenilir bir şekilde bertaraf edilmesi nedeniyle diğer birçok sentez yönteminden daha çevre dostudur.

Hidrotermal yöntem, istenen fazların oluşmasına, çözelti şartlarının değişmesine ve çözünürlüğün artmasına yardımcı olmak için sıcaklık, basınç ve mineralleştiriciler kullanır. Mineralleştiriciler, başlangıç maddelerinin çözünürlüğünü artıran çözünür kompleksler oluşturur. Bu yöntem, düşük işlem sıcaklıkları, düşük maliyet, yüksek ürün saflığı ve partikül boyutu kontrolü gibi birçok avantaja sahiptir (Chien, 1998).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında SnO₂ esaslı foto katalizör nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi hedeflenmektedir. Tüm sentez, karakterizasyon ve fotokatalitik ölçümler esnasında cam gereçlerin temizliği önemlidir. Bunun için deneylere başlanmadan ve deneyler arasında gerektilçe tüm cam malzemeler ve kullanılacak olan bazı deney ekipmanlar sırası ile seyreltik asit, baz çözeltileri ve saf su ile ultrasonik su banyosu içerisinde 10 dakika tutularak temizlenmeleri sağlanmıştır.

3.1.SnO₂Nanoparçacıkların Hidrotermal Yöntem ile Sentezi

SnO₂ nanoparçacıklarının hidrotermal yöntem ile sentezi sırasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1’de verilmiştir. Deneyler esnasında kullanılan kimyasallara herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

SnO₂ nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile sentezi sırayla;

- çözelti hazırlığı,
- otoklava yerleştirme,
- santrifüjle ayırma,
- yıkama,
- kurutma işlemleri uygulanmaktadır.

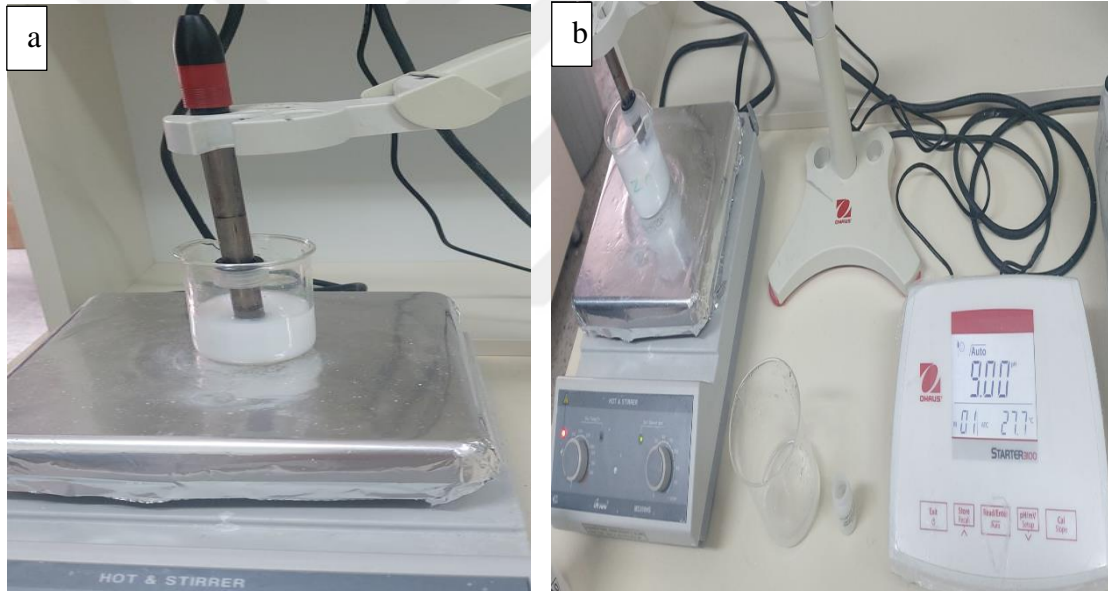
3.1.1. Saf SnO₂nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezlenmesi

Öncelikle Çizelge 3.1’de verilen kimyasallardan kalay klorid pentahidrat (SnCl₄.5H₂O) deiyonize su içerisinde çözdürülecektir. Bu kapsamda 2,15 g kalay klorür 20 ml DI-su içerisinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla 800 rpm hızla 3 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. 3 saatin sonunda şeffaf ve homojen bir solüsyon elde edilmiştir. Elde edilen kalay klorür solüsyonunun pH değeri: 0.39 olarak ölçülmüştür. Yine aynı şekilde fakat ayrı bir beherde 4,0 g sodyum hidroksit 50 ml DI-su içerisinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla 3 saat karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilen kalay klorid çözeltisi içerisinde hazırlana NaOH çözeltisi pH=9.0 olana kadar yavaş yavaş ilave edilmiştir.

Çizelge 3.1. Çözelti hazırlığı sırasında kullanılan kimyasalların listesi

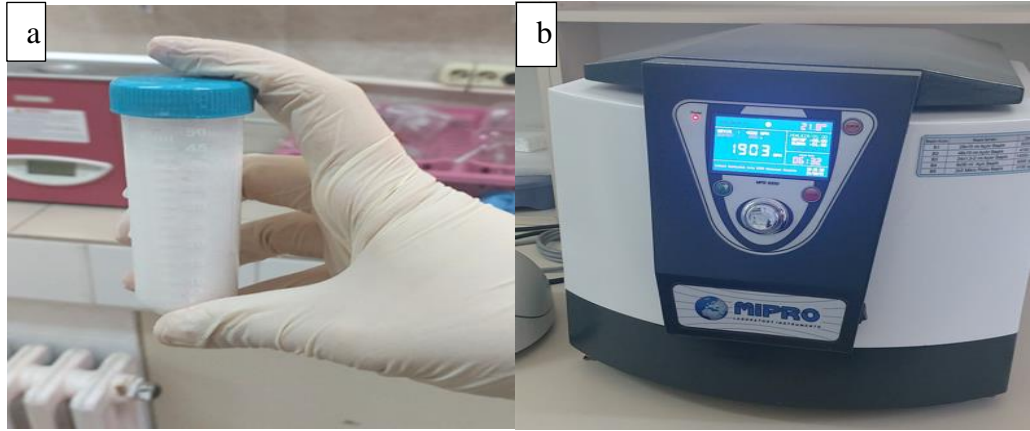
Kimyasalın Adı	Formülü	Safılık Değeri	Markası
Kalay (IV) Klorit Pentahidrat	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	% 98,0	Aldrich
Sodyum hidroksit	NaOH	\geq % 97,0	Merck
Antimon (III) klorit	SbCl_3	% 99,0	Aldrich
Absolute Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	\geq % 99,5	Aldrich

Daha sonra Şekil 3.1’de görüldüğü gibi pH:9.0 olana kadar yavaşça damla damla NaOH eklenmiştir. pH:9.0 olarak ölçüldükten sonra elde edilen çözelti manyetik karıştırıcıda 1 saat daha karışmaya bırakılmıştır. Bu süreç sonunda 40 ml etanol eklenerek 24 saat karıştırılmaya bırakılmıştır.

**Şekil 3.1.** a) Ph metre ile kalay klorür solisyonunun Ph ölçümü, b) NaOH’in solüsyona ilavesi

Hidrotermal sentez esansında kullanılacak olan teflon kap etanol ve su ile yıkanmıştır. Hazırlanan çözelti % 75 dolum kapasitesi olan teflon kaba aktarılmıştır. Teflon kap otoklava yerleştirildikten sonra 180°C ve 0.06 mPa basınca ayarlanıp 24 saat hidrotermal üniteye bırakılmıştır. 24 saatin sonunda ünitenin oda sıcaklığında soğutulmasıyla beraber otoklav dışarı çıkarılır. Teflon kabın tabanına çöken beyaz toz parçacıklar santrifüj ile ayrılmıştır. Başlangıç kimyasallarından kaynaklı istemeyen kirliliklerden temizlenmesi amacıyla elde edilen tozlar 3 kez 50’şer mL DI-su eklenerek yıkanmışlardır. Her bir yıkama işleminde uygulanan santrifüj işlemi 4000 rpm, 15 dk

sürmektedir. Son aşamada üstte kalan solüsyon dökülerek ve dibe çöken çökelti petri kabına alınmıştır.



Şekil 3.2. a) Santrifüj cihazı için hazırlanan çözelti, b) Santrifüj cihazı

Yıkamadan sonra petri kabındaki çökelti 100°C’ de 4 saat kurutma işlemine tabi tutulması amacıyla etüve konulmuştur. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen tozlar agat havanda dövülerek toz parçacıklarının sentez prosedürü tamamlanmıştır. Bu işlemler sonucunda beyaz renkte 0,74gr toz elde edilmiştir.

3.1.2. Sb aşılansmış SnO₂ nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezlenmesi

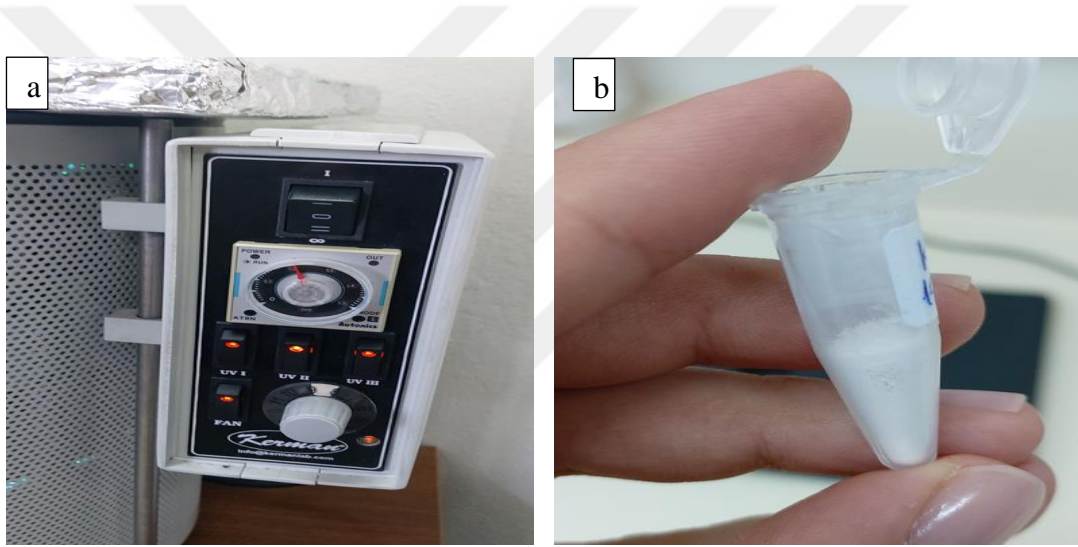
Tez çalışmaları kapsamında yapılan çalışmalarda Sb ilavesinin SnO₂ nanoparçacıkların boya giderimde etkisinin belirlenebilmesi için ilave edilen Sb miktarı Sn:Sb oranı atomik olarak % 0,1, 0,3 ve 0,5 olacak şekilde deneyler tekrarlanmıştır. Sb metalinin belirli bir konsatrasyondan sonra zararlı etki göstermesinden kaynaklı olarak çalışmalarda Sb miktarı düşük tutulmuştur.

3.1.2.1. Atomik olarak %0.1Sb aşılansmış SnO₂ nanoparçacıkların sentezi

Bu toz sentezine başlarken 2.15 g SnCl₄ 20 ml su ile 800 rpm hızda manyetik karıştırıcıda 3 saat boyunca karıştırılmaya bırakılır. Aynı zamanda 4.08 g NaOH tozuna 50 ml su eklenerek farklı bir beherde 800 rpm hız ile 3 saat karıştırılır. 3 saatin sonunda SnCl₄pH değeri 0,28 olarak ölçülmüştür. pH 9,0 olana kadar yavaş ve dikkatli bir şekilde

NaOH damlatılmış ve pHmetre ile adım adım ölçülmüştür. pH 10,7 seviyesine geldiğinde işlem tamamlanmış ve manyetik karıştırıcıda 1 saat daha karışmaya bırakılmıştır.

Aynı zamanda 0,015 g Antimon (III) klorit 40 ml etanole eklenerek 800 rpm hızla 1 saat boyunca farklı bir beherde karıştırılmaya devam etmiştir. Karışma bittiğinde bu iki solüsyon birbiriyle karıştırılıp manyetik karıştırıcıda 24 saat karışmaya bırakılmıştır. Hazırlanan bu solüsyon % 75 doluluk kapasitesi olan teflon kaba aktarılmıştır. Teflon kap otoklava yerleştirildikten sonra 180 °C ve 0.06 mPa basınca ayarlanıp 24 saat hidrotermal üniteye bırakılmıştır. 24 saatin sonunda ünitenin oda sıcaklığında soğutulmasıyla beraber otoklav dışarı çıkarılır. Teflon kabın tabanına çöken beyaz toz parçacıklar santrifüj ile ayrılır ve DI-su ile yıkanır. Fırına koyularak 100 °C’ de 4 saat kurutma işlemine tabi tutulur. Bu işlemler sonucunda 0,88 gr toz elde edilmiştir.



Şekil 3.3. a) Kurutma işleminin gerçekleştirildiği fırın b) Agat havanda dövülmüş toz parçacıkları

3.1.2.2. Atomik olarak %0.3 Sb aşılınmış SnO₂ nanoparçacıkların sentezi

Sentez esnasında 2.13 g SnCl₄, 20 ml su ile 800 rpm hızında manyetik karıştırıcıda 3 saat boyunca karıştırıldı. Aynı süreçte, 4.02 g NaOH tozu 50 ml suya eklenerek farklı bir beherde 800 rpm hızında karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda SnCl₄'ün pH değeri 0.38 olarak ölçüldü. pH 9.0'a ulaşması için NaOH yavaşça ve dikkatlice damlatıldı ve adım adım pH metre ile ölçüldü. İşlem, pH 10.44'e ulaşınca tamamlandı ve manyetik karıştırıcıda 1 saat daha karıştırıldı.

Daha sonra, 0.0142 g antimon 40 ml etanol içine eklenerek, farklı bir beherde 800 rpm hızında 1 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Karışma işlemi

tamamlandığında, bu iki çözelti birleştirilip manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca karıştırıldı. Oluşturulan bu solüsyon, %75 doluluk kapasitesine sahip bir teflon kabına aktarıldı. Teflon kabı otoklava yerleştirildikten sonra, 180 °C sıcaklık ve 0.06 mPa basınca ayarlanarak 24 saat boyunca hidrotermal üniteye bırakıldı. 24 saatlik sürenin sonunda, ünite oda sıcaklığına soğutulduğunda otoklav dışarı çıkarıldı. Teflon kabın tabanına çöken beyaz toz parçacıkları santrifüjle ayrıştırıldı ve DI-su ile yıkandı. Son olarak, fırına konularak 100 °C'de 4 saat kurutma işlemine tabi tutuldu. Bu işlemlerin sonucunda 0.90gr toz elde edilmiştir.

3.1.2.3. Atomik olarak %0.5 Sb aşılınmış SnO₂ nanoparçacıkların sentezi

Son olarak üreteceğimiz bu tozda 2.13 g SnCl₄ 'e 20 ml su katılarak 800 rpm hız ile manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılır. Aynı işlem farklı beherde 4,04 g NaOH çözeltisine 50 ml su eklenip 800 rpm hızda 3 saat karıştırılır. 3 saat sonra pH metre ile SnCl₄'ün pH değeri 0,42 olarak ölçülmüştür. pH 9.0 olana kadar NaOH damlatılır ve manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılır. Aynı zamanda farklı bir beherde 0,014 g antimon 40 ml etanol içerisine eklenerek 800 rpm hızında 1 saat boyunca karıştırılır. Karışma tamamlandığında solüsyona kalay tuzu içeren ilk solüsyona yavaş yavaş ilave edilerek 24 saat boyunca tekrar karışmaya bırakılır. Diğer deneylerdeki gibi hidrotermal, santrifüj ve fırında kurutma işlemleri sırası ile tekrarlanmış ve sonuç olarak 0,82 g %0,5 Sb aşılınmış SnO₂ nanoparçacık toz elde edilmiştir.

3.2. Nanoparçacıkların analitik yöntemlerle karakterizasyonu

Saf ve farklı konsantrasyonlarda Sb-katkılı SnO₂ nanoparçacıkların faz/kristal yapısı ve Sb-katkılanma verimliliği ve mekanizmasının incelenmesi yapısal X-ışını kırınım (XRD)analizi ile yapılacaktır. Ek olarak, XRD analizinden elde edilen verilerle oluşacak kritsallite/tane boyutu hesaplamaları ve görsel tekniklere dayanan parçacık boyut tespiti ilişkilendirilmeleriyle nano parçacıkların detaylı kristal özellikleri ortaya konulacaktır. Sentezlenen nanoparçacıkların daha detaylı yapısal analizleri X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılarak yapılmıştır. XPS analizi ile nanoparçacıkların yüzey kimyasal kompozisyonları ve kristal yapı içindeki değerlikleri belirlenmiştir. Nanoparçacıkların morfolojik ve boyutsal özellikleri

geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Nanoparçacıkların Numunelerin ışığı soğurma özellikleri UV-Vis (Ultraviyole-görünür) spektrofotometresi yardımıyla tespit edilmiştir.

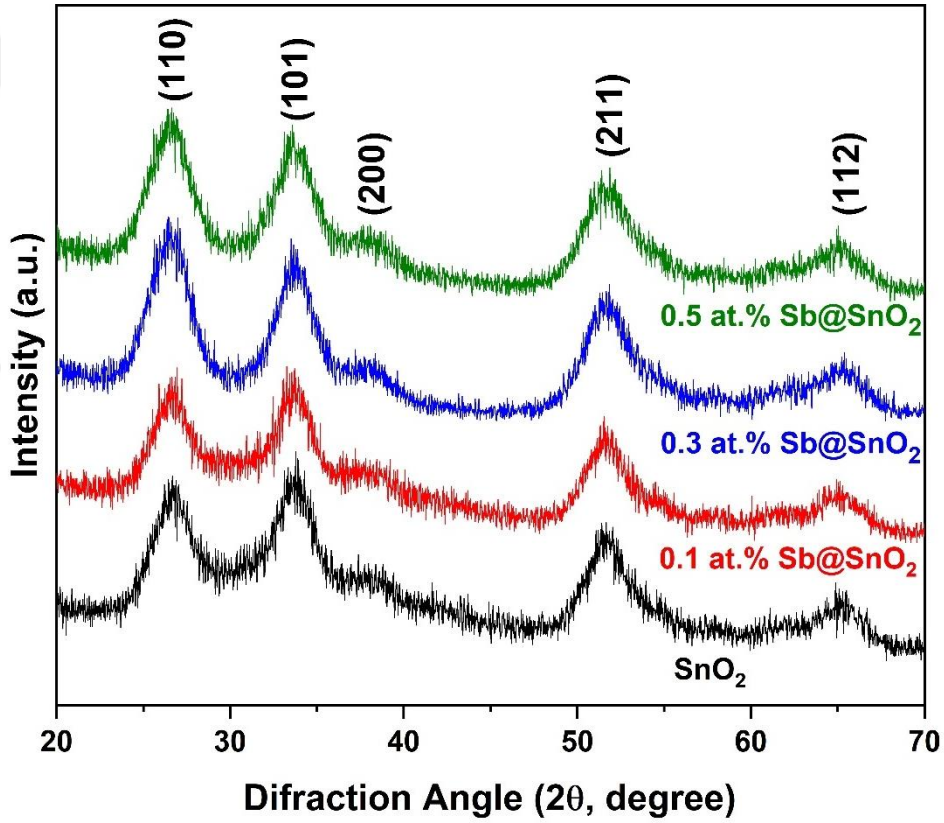
3.3.Nanoparçacıkların fotokatalitik özelliklerinin/performanslarının belirlenmesi

Saf ve farklı oranlardaki Sb katkılı SnO₂ nanoparçacıkların fotokatalitik deneyleri katalizör nanoparçacıkları içeren boya çözeltilerinin UV ışığa maruz bırakılmasıyla değerlendirilmiştir. UV ışık altında fotokatalitik aktivite tayin deneyleri UV ışık kaynağı içeren reaktörde gerçekleştirilmiştir. Üretilen katalizörlerin fotokatalitik etkilerin incelenmesinde boyar madde olarak Rodamin B (RhB) kullanılmıştır. Bunun için nanoparçacıklar RhB boyar maddesinin ultra saf su içerisinde 5 ppm olacak şekilde çözüldürülmesi ile elde edilen çözeltilere eklenmiş ve daha sonra ardışık sürelerle UV ışığa maruz kalmış çözeltilerin soğurma spektrumu UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülmüştür. Tüm bu deneyler esnasında homojenliği sağlayabilmek için çözeltiler fan soğutmalı reaktör kabin içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken ve ışık kaynağı ile çözeltiler arasındaki mesafe 13 cm'de sabit tutulmuştur. Elde edilen verilerle konsantrasyon oranı, bozunma oranı ve Langmuir-Hinshelwood modeli yardımıyla reaksiyon oranı sabitleri bulunmuştur.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1.Sb aşılammış SnO₂ nanoparçacıkların yapısal karakterizasyonu

Tez çalışmaları kapsamında Sb aşılammış SnO₂ nanoparçacıkların hidrotermal metotla üretilmeleri amacı ile 3. Materyal ve Yöntem kısmında detayları verilen deney prosedürü uygulanmıştır. Bu deneylerden sentezlenen numunelerin faz ve kristal yapılarının incelenmesi amacıyla X-ışını kırınım (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1.'de Sb katkı oranı (Sb:Sn) atomik olarak %0.1, 0.3 ve 0.5 olacak şekilde üretilen SnO₂ nanoparçacıkların XRD kırınım desenleri verilmiştir. Grafikte ayrıca karşılaştırma yapılabilmesi için Sb ilave edilmeden üretilmiş saf SnO₂ nanoparçacıklara ait XRD kırınım desenleri de verilmektedir.



Şekil 4.1. Aşılammış SnO₂ ve atomik olarak % 0.1, 0.3 ve 0.5 Sb aşılammış SnO₂ nanoparçacıklara ait XRD desenleri.

Şekil 4.1.'e göre Sb aşılması yapılmadan üretilen numunenin XRD deseni incelendiğinde 26.75°, 34.01°, 37.94°, 51.68° ve 65.28°'de gözlemlenen piklerin sırasıyla tetragonal SnO₂'nin Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi (JCPDS) kart verilerindeki (110), (101), (200), (211) ve (112) fazlarına ait pikler oldukları belirlenmiştir (JCPDS Kart No: 41-1445) (Ran et al., 2015). Sb aşılammış numunenin XRD deseninde

tetragonal SnO₂'ye ait pik tepeleri haricinde herhangi bir pik gözlemlenmemesi hidrotermal yöntemle saf SnO₂ yapının başarılı bir şekilde sentezlenebildiğini göstermektedir. Ek olarak, XRD analiz sonucuna göre 180 °C ve 24 saat sonunda hidrotermal reaksiyonun tamamlandığı ve tepkimenin uygun orandaki kimyasallar (Sn:OH) ile gerçekleştiği görülmektedir.

Şekilden de görüldüğü üzere Sb ilavesi SnO₂ nanoparçacıkların XRD kırınım pik şiddetinde önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Bu durum Sb ilavesinin SnO₂ nanoparçacıkların kristal yapısında önemli bir değişikliğe sebep olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Ancak ilave edilen Sb iyon miktarı arttıkça SnO₂ nanoparçacıkların tüm karakteristik kırınım piklerinin genişliğinde bir artış olduğu görülmektedir. Pik genişliğindeki değişiklik Sb aşılansmış SnO₂ nanoparçacıkların kristal boyutlarında bir azalma olduğunu göstermektedir.

SnO₂ nanoparçacıkların kristal boyutu (D, nm olarak) XRD kırınım piklerine Debye Scherrer eşitliği uygulanarak hesaplanmıştır. XRD verileri ile Sb aşılama sonucunda SnO₂ yapısında meydana gelen değişimlerin incelenmesi amacıyla XRD deseninde en şiddetli pik olan (110) fazına ait piklerin maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik (FWHM) değerleri incelenmiştir. Şekil 4.1'deki XRD kırınım piklerinin FWHM'ları fazla olduğu için sentezlenen nanoparçacıkların parçacık boyutunun küçük olması beklenmektedir. SnO₂ nanoparçacıkların kristal boyutu (D, nm olarak) XRD kırınım piklerine aşağıdaki denklemde verilen Debye Scherrer eşitliği uygulanarak hesaplanmıştır.

$$D=0,9\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

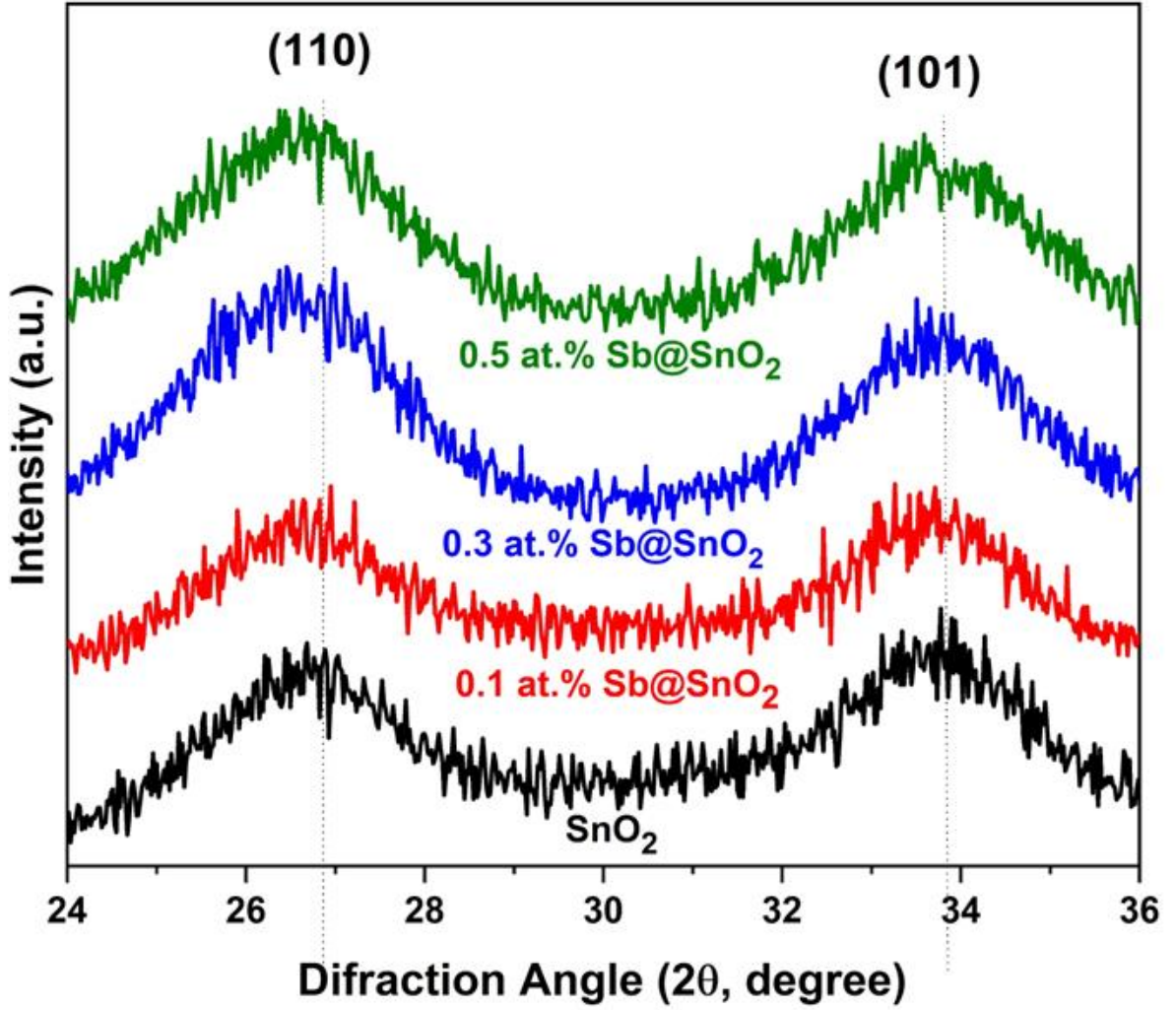
Bu denklemde λ ;Cu-K α için X-ray dalga boyu, β radyan cinsinden kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tüm genişliği ve θ Bragg kırınım pik açısı olarak alınmıştır. β değeri $\beta^2=(\beta^2_{ölçülen} - \beta^2_{cihaz})$ eşitliğinden belirlenmiştir. Bu eşitlikte $\beta_{ölçülen}$ numunenin XRD grafiğinden ölçülen pik genişliğiyken, β_{cihaz} ise XRD cihazından kaynaklı pik genişliğidir. Cihazdan kaynaklı pik genişliğinin belirlenmesi için sentezlenen numuneler 800 °C'de 3 saatlik ısıtma maruz bırakılmış ve parçacıkların ortalama boyutunun ~100 nm'den büyük olması sağlanmıştır.

Çizelge 4.1'de (110) ve (101) fazlarına ait piklerin derece cinsinden 2θ pik pozisyonları, FWHM değerleri ve Debye-Scherrer denkliğinden hesaplanan ortalama kristal boyutları verilmiştir. Sb aşılansmamış SnO₂ numunesinde kristal boyutunun 3,7 nm

iken sırası ile % 0.1, 0.3 ve 0.5 aşılama ile 3,5, 3,3, 3,0 nm değerlerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre Sb ilavesi SnO₂ nanoparçacıkların kristalliğini etkilemezken kristal boyutunda da bir miktar düşüşe sebep olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Sb ilavesi, Sb iyonlarının SnO₂'nin kristal büyümesini engellemesi beklenmektedir. Sb aşılama ile SnO₂'nin kristal boyutunda meydana gelen bu değişim SnO₂ kristal yapısına yer alan atom pozisyonlarına yerleşen Sb iyonlarının SnO₂ kristallerinin kristal büyümesini engellemesinden kaynaklanması ile açıklanabilir.

Çizelge 4.1. Sb aşılama miktarına göre SnO₂ nanoparçacıkların (110) pik konumları, (110) pikinin maksimum yükseklikteki yarı genişlik değerleri ve Debye-Scherrer denkliğinden hesaplanan kristal boyutları.

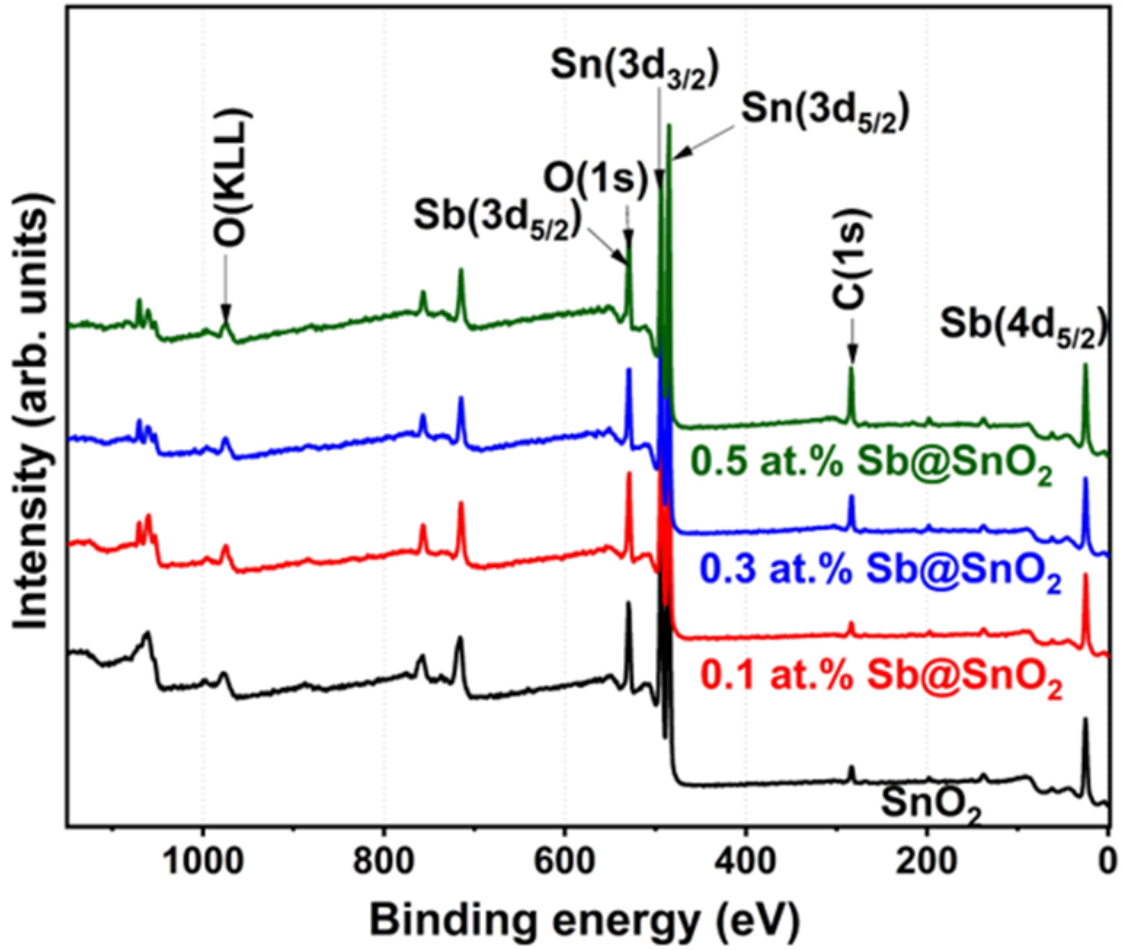
Sb aşılama oranı (at. % Sb)	(110) pik pozisyonu (derece)	Maksimum yükseklikteki yarı genişlik (FWHM)	Ortalama kristal boyutu (nm)
0	26.75°	2,18	3,7
0.1	26.66°	2,33	3,5
0.3	26.49°	2,44	3,3
0.5	26.41°	2,68	3,0



Şekil 4.2. SnO₂, atomik olarak %1.0, 3.0 ve 5.0 Sb aşılannmış SnO₂ nanoparçacıklara ait 2θ= 22-40° arası XRD difraktogramı.

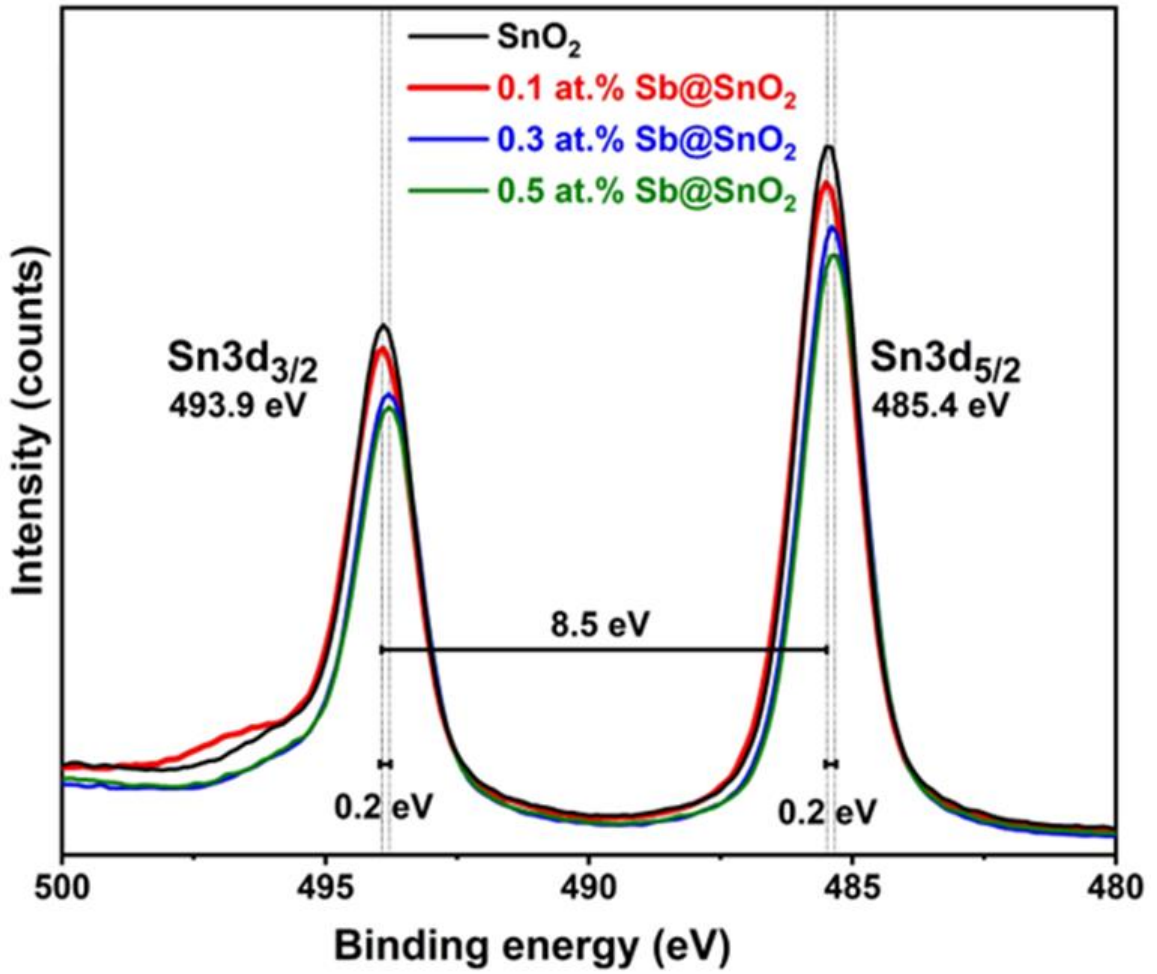
Sb ilavesinin SnO₂'nin kristal yapısına etkisinin detaylı bir şekilde incelenebilmesi için XRD grafiği 2θ =24-36° bölgesi Şekil 4.2'de verilmiştir. Aşılama ile Sb iyonlarının SnO₂ kristal kafes yapısında yer alan atom pozisyonuna yerleşmesi beklenmektedir. Aynı koordinasyon sayısında (VI) Sn⁺⁴ iyonları 0.69 Å iyonik yarıçapa sahipken Sb⁺³ iyonları 1.44 Å iyonik yarıçapa, Sb⁺⁵ iyonları ise 1.29 Å iyonik yarıçapa sahiptir (Shannon, 1976). Sb⁺³ iyonlarının SnO₂ kristal yapısına yer alan atom olarak katıldığında büyük iyonik yarıçapı sonucunda çevre kristal yapıda sıkışmalara sebep olacak sonuç olarak da pik pozisyonları kayacaktır. Sb⁺³ ve Sb⁺⁵ iyonlarının SnO₂ kristal yapısına yer alan atom olarak katılması durumunda ise Sn⁺⁴ iyonlarından daha büyük iyonik yarıçapa sahip oldukları için pik pozisyonlarında küçük açılara kayma beklenmektedir. Çizelge 4.1'de verilen (110) pik pozisyonlarının küçük 2θ derecelerine kaydığı görülmektedir (Şekil 4.2). Pik pozisyonlarının küçük değerlere kayması SnO₂

kristali yapısındaki Sn pozisyonlarına Sn^{4+} iyonları ile Sb^{+3} ve Sb^{+5} iyonlarının yük denliğini sağlayacak şekilde beraber yer değiştirmesi ile açıklanabilir.



Şekil 4.3. Aşılammış ve atomik olarak % 0.1, 0.3 ve 0.5 oranda Sb aşılammış SnO_2 nanoparçacıkların genel XPS taraması.

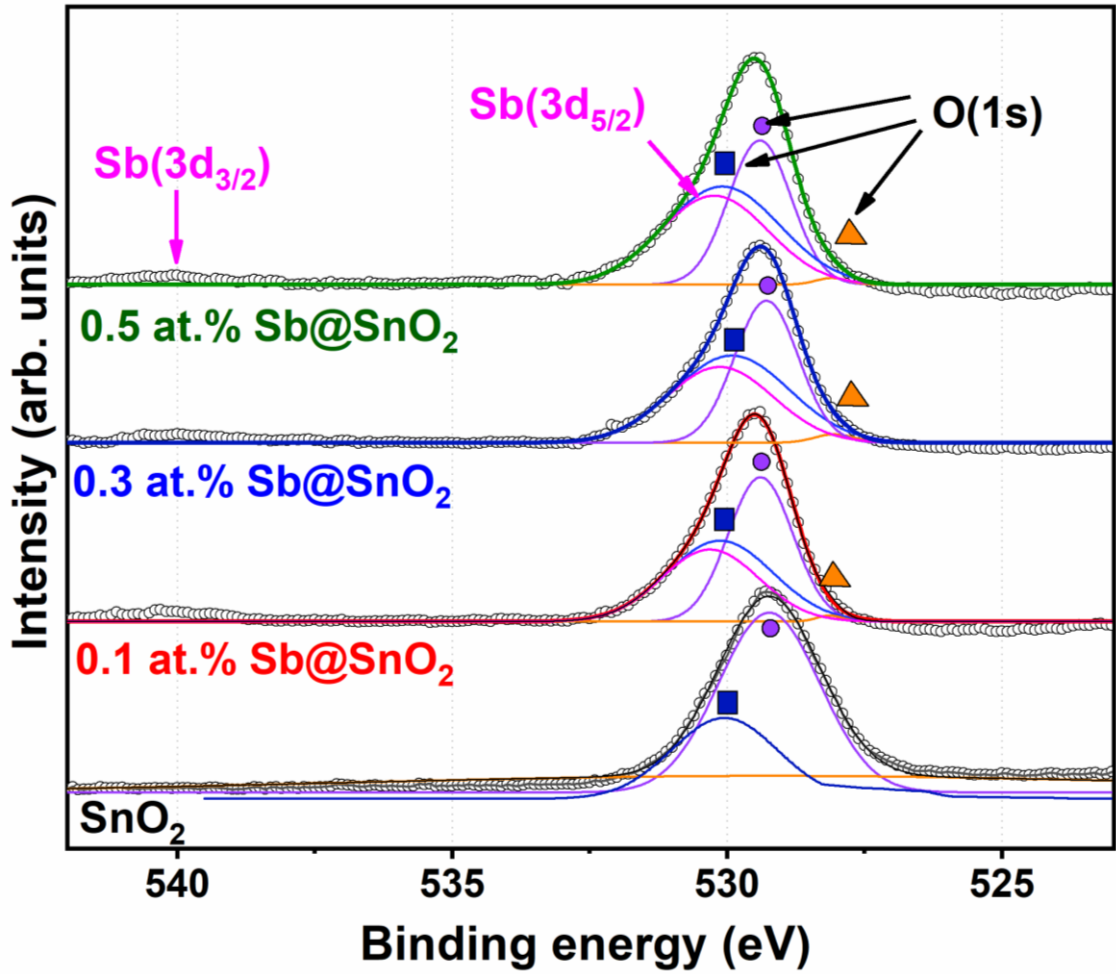
Sb ile aşılammış SnO_2 örneklerinin yüzey kimyasal bileşimi ve değerlik özelliklerini incelenmesi amacıyla XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'te, hem Sb ile aşılammış hem de atomik olarak %0.1, 0.3 ve 0.5 oranlarında Sb aşılammış SnO_2 örneklerinin yüzey analizlerini gösteren genel XPS spektrumu verilmiştir. Spektrumlardaki tüm pik konumları, referans olarak C(1s)'in 284.6 eV'teki pik pozisyonu baz alınarak ayarlanmıştır. Sb ile aşılammış SnO_2 'nin genel spektrumlarında SnO_2 'den kaynaklanan kalay ve oksijen elementlerine ait pikler mevcuttur: ($\text{Sn}(3d)$, $\text{O}(1s)$ ve $\text{O}(KLL)$). $\text{O}(KLL)$ Auger çizgisi, hidrotermal reaksiyon sırasında numunenin oksidasyonunun meydana geldiğini göstermektedir. Ek olarak Sb aşılammış numunenin spektrumunda hidrokarbon kirleticilerden kaynaklanan düşük şiddetli C(1s) tepe noktası da bulunmaktadır.



Şekil 4.4. Aşılammış ve atomik olarak % 0.1, 0.3 ve 0.5 oranda Sb aşılammış SnO₂ nanoparçacıkların yüksek çözünürlüklü Sn(3d) bölgesi XPS spektrumları.

Sb ile aşılammış SnO₂ nanoparçacıklarının genel spektrumunda ise dört elemente ait pikler mevcuttur: Sn, O, C ve antimon (Sb). Sb atomlarının SnO₂ nanoparçacıklarının nihai özellikleri üzerindeki etkisini detaylı bir şekilde incelemek amacıyla Sn (Sn(3d)), O (O(1s)) ve Sb (Sb(3d)) yüksek çözünürlüklü spektrum analizleri incelenmiştir. Şekil 4.4 SnO₂ nanoparçacıklara Sb aşılammış yapılmadığı ve Sb atomları ile atomik olarak % 0.1, 0.3 ve 0.5 oranlarında aşılammış yapıldığı durumlarda Sn elementinin yüksek çözünürlüklü XPS verilerini göstermektedir. Sb ile aşılammış SnO₂ nanoparçacıklarının Sn(3d_{3/2}) ve Sn(3d_{5/2}) fotoelektron çizgileri sırasıyla 493.91 ve 485.46 eV'da gözlemlenir. Yaklaşık 8.45 eV'luk bağ enerjisiyle ayrılma olarak ortaya çıkan spin-orbit bölünmesi, literatürdeki önceki bulgularla uyumludur. Sn(3d_{3/2}) ve Sn(3d_{5/2}) bağlanma enerjisi tepe noktaları, Sn⁺⁴ oksidasyon durumunun karakteristik bağlanma enerjisi pozisyonu ile eşleşmektedir. Sonuç olarak, elde edilen bu verilerden Sb aşılammış nanoparçacıkların temel bileşiminin SnO₂ olduğu çıkarılabilir. Sb ile

aşılammış numunelerde ise, $\text{Sn}(3d)$ çekirdek seviyesinin bağlanma enerjisi pik pozisyonunda bir kayma gözlemlenmiştir. Şekil 4.4'de görüldüğü üzere 0.5 at.% Sb ile aşılammış SnO_2 nanoparçacıklarının bağlanma enerjisindeki (BE) pozitif kayma, 0.16 eV'ta ulaşmaktadır. Bu kayma, Sb iyonlarının SnO_2 kristal yapısına girerek Sn atomlarını etkilediğini göstermektedir. (Ding et al., 2023)



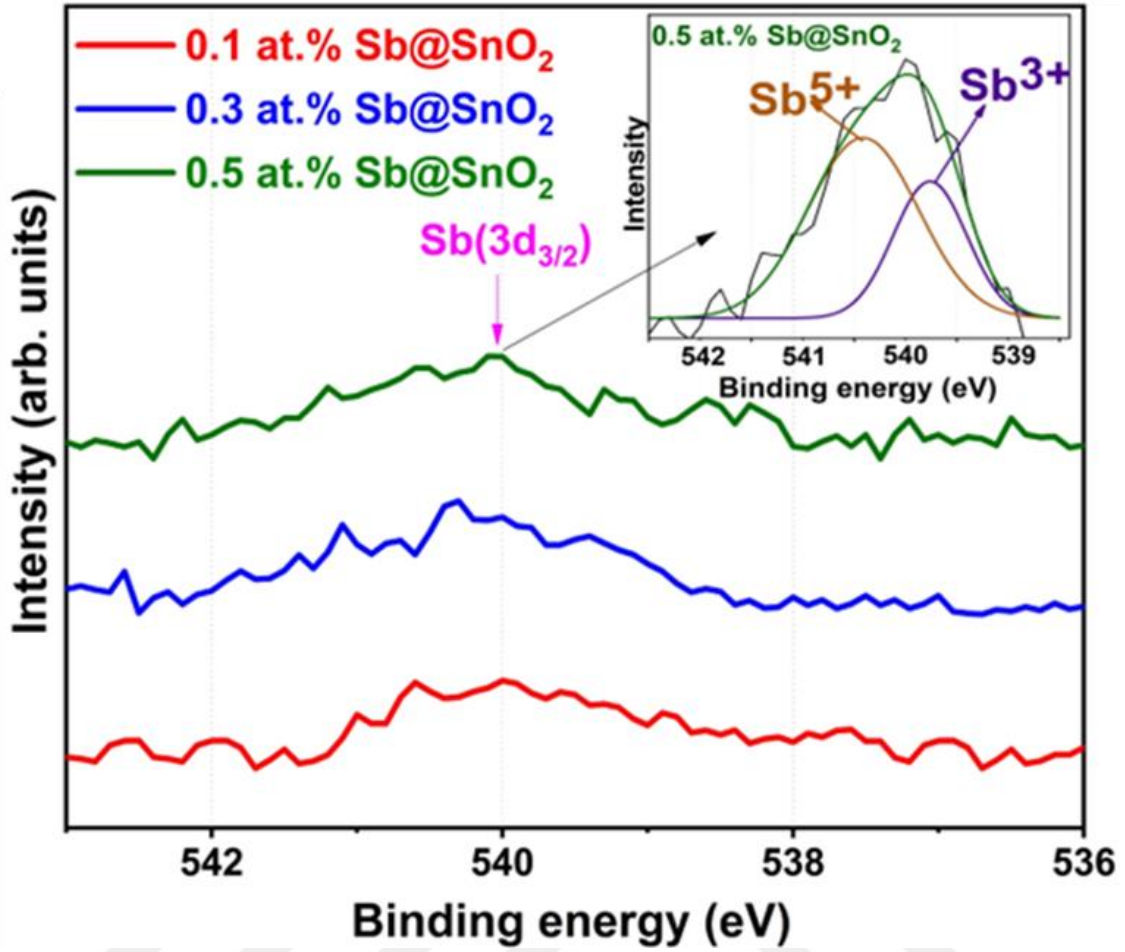
Şekil 4.5. Aşılammış ve atomik olarak % 0.1, 0.3 ve 0.5 oranda Sb aşılammış SnO_2 nanoparçacıkların yüksek çözünürlüklü $\text{O}(1s)$ ve $\text{Sn}(3d)$ bölgesi XPS spektrumları.

Şekil 4.5, % 0.1, 0.3 ve 0.5 Sb aşılammış SnO_2 nanoparçacıklardaki Sb'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarını göstermektedir. Aşılammış SnO_2 nanoparçacıklar spektrumunda 529,25 eV'da görünen pik SnO_2 kristal yapısında bulunan Sn^{4+} ile bağ yapan kafes oksijenine (O^{2-}) ait $\text{O}(1s)$ sinyali ile uyumludur. Yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda yapıda bulunan O boşluğu kafes kusurlarını gösteren pikler ile yüzeye tutunan O'leri gösteren pikler de mevcuttur. $\text{O}(1s)$ pik şiddetleri incelendiğinde 0.3 at.% Sb aşılammış numunenin en fazla şiddette O atom boşluğu içerdiği görülmektedir. (Costa

et al., 2018) Sb için XPS verileri incelenirken karşılaşılan en önemli zorluk, Sb ve O elementleri için ana fotoelektron çizgileri olan $Sb(3d_{5/2})$ ve $O(1s)$ pik pozisyonlarının örtüşmesidir. Bu sorunu aşmak için, örtüşen pik noktalarının Origin 2018 yazılımı kullanılarak Gauss eğrisi pik çözümlemesi uygulanmıştır. Bu yaklaşım sentezlenen nanoparçacıkların elementel bileşimleri ve iyonik değerlikleri hakkında daha net bilgi verirken antimon ve oksijenin RhB boya gideriminde sergileyecekleri fotokatalitik aktiviteye etkisinin belirlenmesinde de katkı sağlayacaktır. Şekil 4.5'te atomik olarak %0.1 Sb ile aşılansmış SnO_2 nanoparçacıklarının yüksek çözünürlüklü XPS analizleri incelendiğinde 529.5 eV'taki ortaya çıkan geniş pik noktasının sırasıyla $Sb(3d_{5/2})$ ve $O(1s)$ örtüşen 530.16 eV ve 529.32 eV'taki sinyallerden oluştuğunu ortaya koymaktadır. Çizelge 4.2, yüksek çözünürlüklü taramalardan belirlenen $Sb(3d_{5/2})$ ve $O(1s)$ sinyallerine karşılık gelen tüm bağlanma enerjisi değerlerini özetlemektedir. $Sn(3d)$ sinyallerine benzer şekilde, Sb ile aşılansmış SnO_2 nanoparçacıkların $O(1s)$ pik pozisyonları da aşılansmamış nanoparçacıklarla kıyaslandığında yüksek BE'lere doğru bir kayma sergilemektedir. $O(1s)$ pik pozisyonlarında gözlemlenen bu kayma SnO_2 kristal kafes yapısında bulunan Sn^{4+} iyonlarının kimyasal çevresindeki değişikliklerle açıklanabilir. Diğer bir ifadeyle, Sb aşılama SnO_2 kristal yapısında bulunan oksijen boşluklarının potansiyel olarak nötralize edilebilmektedir. Literatürde benzer sonuçlar Gd katkılı SnO_2 filmler için rapor edilmiştir (Wang et al., 2022). Aşılansmamış SnO_2 yapısında bulunan Sn^{4+} iyonları O^{2-} ile bağ oluştururken, Sb aşılansmış SnO_2 nanoparçacıkların yapısında bulunan Sn^{4+} iyonlarının bir kısmı kristal kafes yapısına yer alan atom olarak giren Sb iyonları ile yer değiştirmekte ve Sb iyonları ile O^{2-} ile bağ oluşturmaktadır. Bu bulgular, Şekil 4.1 ve 4.2'de verilen XRD sonuçlarıyla uyumludur.

Çizelge 4.2. $Sn(3d_{3/2})$, $Sn(3d_{5/2})$, $O(1s)$ ve $Sb(3d_{5/2})$ piklerine ait bağ enerji değerleri (eV).

Sb:Sn oranı (at.%)	Bağ Enerjisi (eV)			
	Sn		O	Sb
	$Sn(3d_{3/2})$	$Sn(3d_{5/2})$	$O(1s)$	$Sb(3d_{5/2})$
0	493,91	485,46	529,25	-
0.1	493,89	485,45	529,32	530,16
0.3	493,79	485,39	529,37	530,15
0.5	493,75	485,33	529,41	530,16



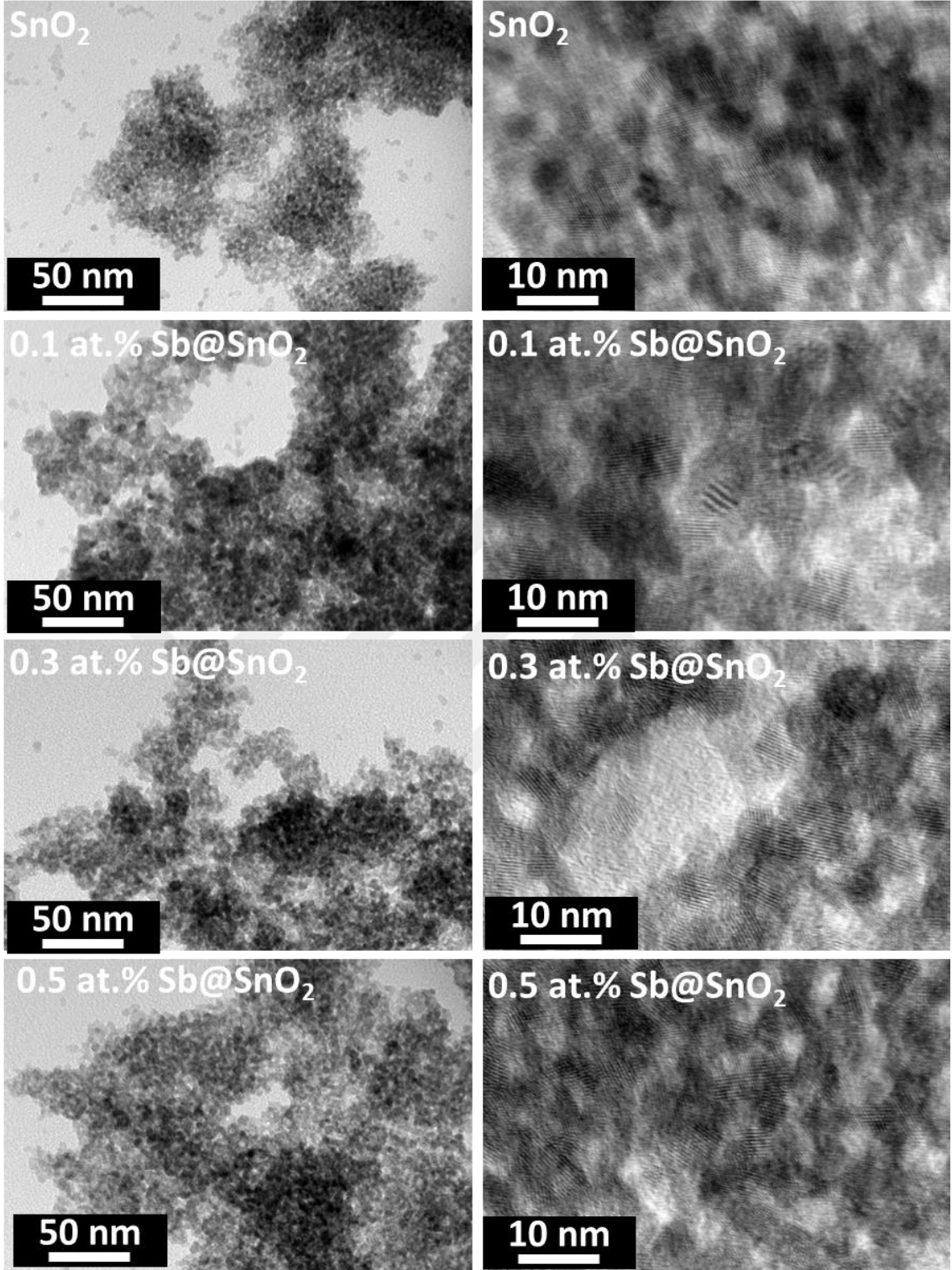
Şekil 4.6. Atomik olarak % 0.1, 0.3 ve 0.5 oranda Sb aşılınmış SnO₂ nanoparçacıkların yüksek çözünürlüklü Sn(3d_{3/2}) bölgesi XPS spektrumları.

Sb katkılı örneklerin XRD spektrumlarında, yaklaşık 540 eV civarında açığa çıkan küçük şiddetli pik Sb(3d_{3/2})'ye aittir. Yapılan literatür taramasına göre Sb(3d_{3/2})'nin pik şiddeti Sb(3d_{5/2})'den düşük çıkarken bahsi geçen iki sinyal arasında yaklaşık 9.5 eV'luk spin-orbit bölünme ayrımı bulunmalıdır (Garbassi, 1980). Şekil 4.6 Sb katkılı SnO₂ örneklerinin 536-543eV'lar arasındaki yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarını göstermektedir. Literatüre göre, yaklaşık 540 eV civarında ortaya çıkan geniş sinyal, Sb(3d_{3/2})'nin BE'sine karşılık gelirken 540,36 eV ve 539,67 eV'ta gözlemlenen pik noktaları ise sırasıyla Sb iyonlarının Sb⁵⁺ ve Sb³⁺ değerliliklerine işaret etmektedir. (Nasser & Elhouichet, 2018) Sb⁵⁺ ve Sb³⁺ iyonik değerlilikleri ile ilişkilendirilen piklerin pik şiddetleri dikkate alındığında % 0,5 atom % Sb katkılı SnO₂ nanoparçacıklarının 540,0 eV'taki geniş pik noktasının sırasıyla Sb⁵⁺ ve Sb³⁺'den kaynaklanan 539,67 eV ve 540,36 eV'taki örtüşen Lorentzian-Gaussian sinyallerinden oluştuğu sonucuna varılmaktadır. Bu sonuca göre nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezi sırasında Sb iyonları arasında Sb⁵⁺'den Sb³⁺'e dönüşümünün gerçekleştiği sonucuna ulaşılmaktadır.

Tablo 4.2 yüksek çözünürlüklü taramalardan belirlenen $Sb(3d_{3/2})$, $Sb(3d_{5/2})$ ve $O(1s)$ sinyallerine karşılık gelen tüm BE değerlerini listelemektedir.

4.2.Sb aşılınmış SnO_2 nanoparçacıkların morfolojik karakterizasyonu

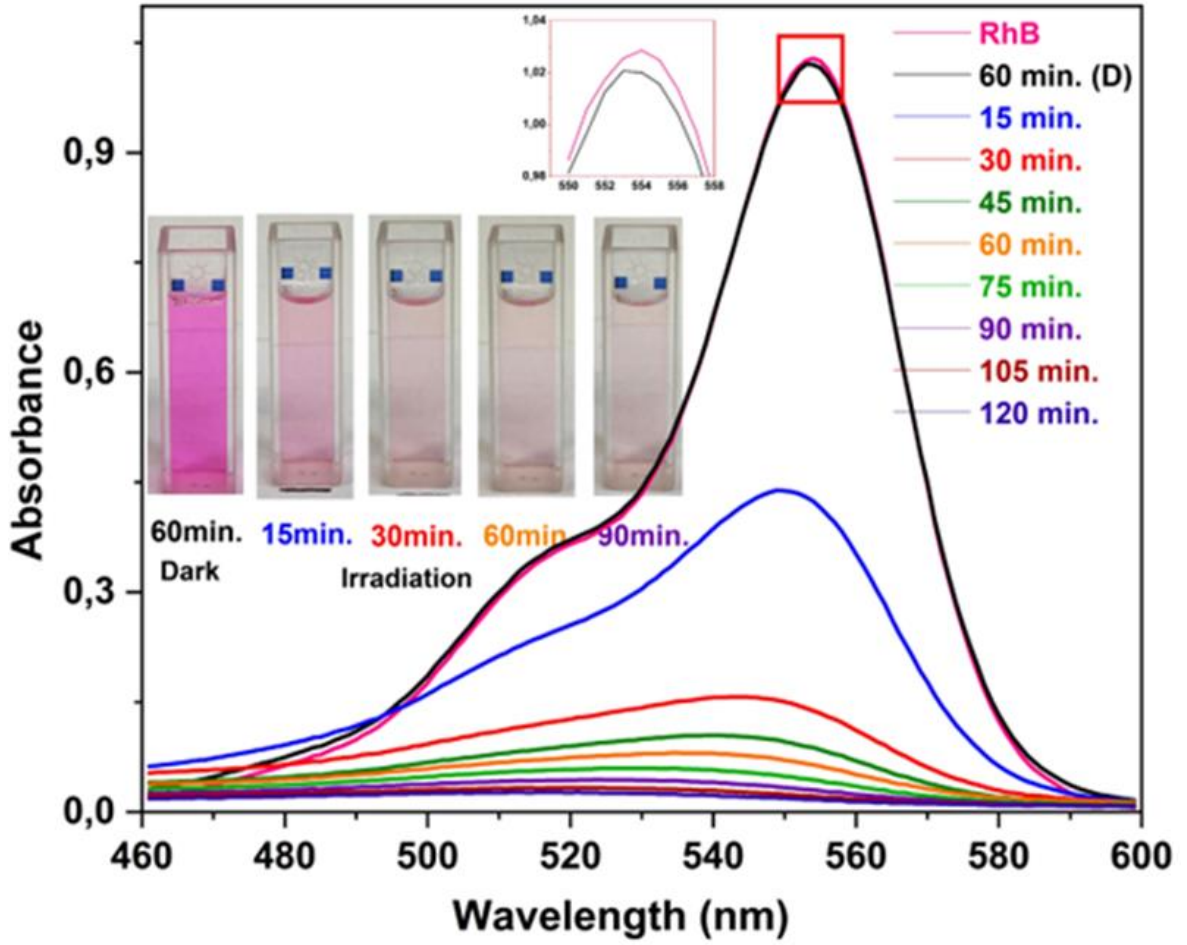
Şekil 4.7’de saf ve farklı Sb oranlarında katkılanmış SnO_2 nanoparçacıkların TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüleri saf ve Sb katkılı SnO_2 numunelerinin nano boyutta olduğunu açıkça göstermektedir. TEM görüntülerinde görüldüğü gibi nanoparçacıklar küresel bir morfolojiye sahiptirler. Tem görüntüleri incelendiğinde ortalama olarak 5 ± 1 nm parçacık boyutunda olan nanoparçacıkların homojen boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Saf ve katkılı nanoparçacıkların daha yüksek çözünürlüklü HRTEM görüntüleri de Şekil 7’de verilmiştir. HRTEM görüntülerinde nanoparçacıkların kafes çizgileri açıkça gözükmemektedir. Saf ve Sb katkılı nanoparçacıkların HRTEM görüntülerinden tüm nanoparçacıkların tek kristalli yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.7. SnO₂ nanoparçacıklar ve atomik olarak % 0.1, 0.3 ve 0.5 oranda Sb aşılınmış SnO₂ nanoparçacıkların düşük ve yüksek büyütmelerde TEM görüntüleri.

4.3. Sb aşılammış SnO₂ nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi

Sb katkılı SnO₂ nanoparçacıklarının fotokatalitik verimliliğini belirlemek için, model sentetik boyar madde olarak RhB kullanılmıştır. Sb katkısının etkisinin belirlenmesi için katkısız SnO₂ nanoparçacıkların RhB boya gideriminde fotokatalitik aktivitesi de belirlenmiştir. Fotokatalitik verimlilik ölçümlerine geçmeden önce, katalizör yüzeylerindeki RhB moleküllerinin adsorpsiyon davranışının belirlenebilmesi amacıyla ilk olarak aşılammış SnO₂ ilave edilen boya çözeltisi karanlıkta 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra boya çözeltileri oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmaya devam edilerek 90 dakika boyunca UV ışığına maruz bırakılmışlardır. Şekil 4.8'de katalizör olarak 30 mg aşılammış SnO₂ nanoparçacıklardan eklenmiş RhB çözeltilerinin 60 dakikalık karanlıkta ve sonrasında 120 dakikalık UV ışık altında karıştırılması esnasında alınan 3 mL'lik çözelti örneklerinin gerçek zamanlı absorpsiyon spektrumları verilmiştir. RhB'nin yaklaşık olarak 554 nm civarında ortaya çıkan karakteristik absorpsiyon pik maksimumundaki değişimler izlenerek RhB'nin bozunma miktarına ulaşılmaktadır. Nanoparçacık yüzeyine absorpsiyonla boya moleküllerinin bağlanması sonucunda boya konsantrasyonunda meydana gelecek olası azalmanın daha net belirlenebilmesi için boya çözeltisinden 60 dakika karanlıkta karıştırılma öncesi ve sonrası alınan çözelti örneklerinin absorpsiyon banlarının maksimum tepe noktaları Şekil 4.8'nin içinde verilmiştir. Karanlıkta karıştırma öncesi ve sonrası benzer pik şiddetleri sergilenmeleri RhB moleküllerinin SnO₂ nanoparçacıklarına karanlık koşullarda minimal şekilde adsorbe olduğunu göstermektedir. Boya çözeltisinin UV ışık altında tutularak her 15 dakikada bir alınan örnek boya çözeltilerinin absorpsiyon pikleri incelendiğinde RhB'nin ~554 nm'deki absorpsiyon pik noktasının 15 dakikalık ışık maruziyetinden sonra hızla azaldığını ancak 90 dakika sonunda hala düşük şiddetli olsa yayvan bir pikin mevcut olduğu görülmektedir. Bu sonuç Sb aşılammadan sentezlenen SnO₂ nanoparçacıkların RhB boya gideriminde her ne kadar fotokatalitik etki ile giderim sağlasa da UV ışık etkisi ile 90 dakikada tam giderime ulaşamadığını göstermektedir. 60 dakikalık karanlıkta karıştırma sonrası ve UV ışık altında 15., 30., 60., ve 90. dakikalarda alınan boya çözeltilerinin dijital görüntüleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Dijital görüntüler çözelti renginin UV ışığa maruz kalma süresi arttıkça koyu pembeden açık pembeye dönüştüğünü göstermektedir.



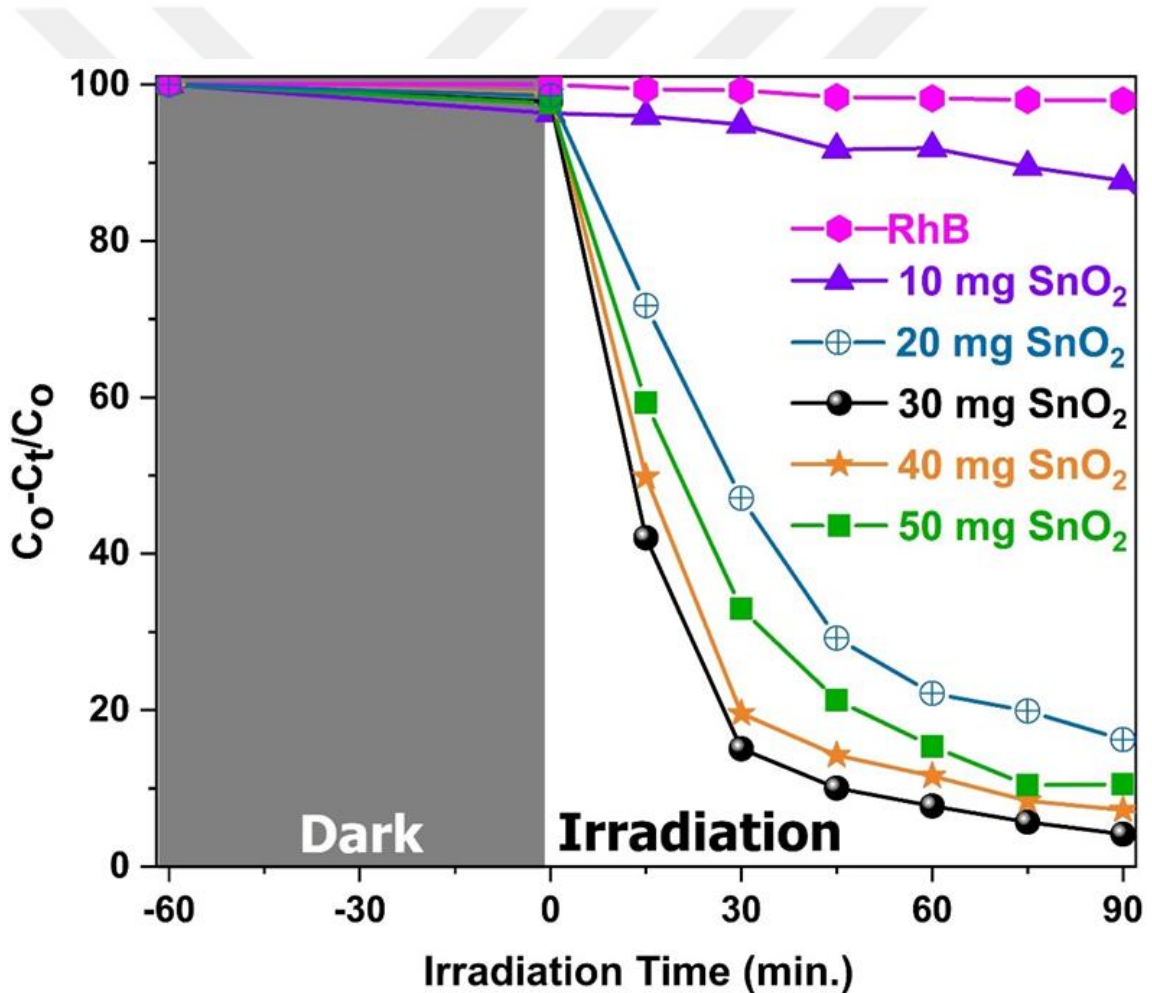
Şekil 4.8. 30 mg katkısız SnO₂ nanoparçacıklarının varlığında RhB çözeltilerinin gerçek zamanlı absorpsiyon spektrumları ve dijital görüntüleri.

Minimum maliyet ve enerji harcanarak maksimum fotokatalitik aktivite ile atık suların boyayı giderimini sağlamak için optimum fotokatalizör dozunu belirlemek önemlidir. Katalizör dozajı, fotokatalitik verimliliği ve foto-oksidasyon süreçlerinin kinetiğini etkileyen kritik bir parametre olarak ön plana çıkmaktadır. Şekil 9'da 100 mL sulu RhB çözelti içerisinde 10 mg ile 50 mg arasında değişen dozlarda (10, 20, 30, 40 ve 50 mg) katkısız SnO₂ nanoparçacıklarının ilavesi ile boyayı giderme performansına katalizör dozajının etkisinin incelendiği çalışmaların sonuçlarını görülmektedir. Çalışmalar süresince farklı miktarlardaki SnO₂ nanoparçacıklarının ilave edildiği RhB çözeltilerinin 15'er dakikalık aralıklarla UV ışığa maruz bırakılarak soğurma pikleri ölçülmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon grafiklerinden elde edilen grafikler görülmektedir. RhB'nin ışık ile yüzde olarak ne kadarlık bir konsantrasyonunun bozunduğunu ya da başka bir deyişle bozunma oranının belirlenmesi amacıyla

$$\text{RhB bozunum miktarı} = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100 \quad (2)$$

denklemleri uygulanmıştır. Burada C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t anındaki konsantrasyonlardır.

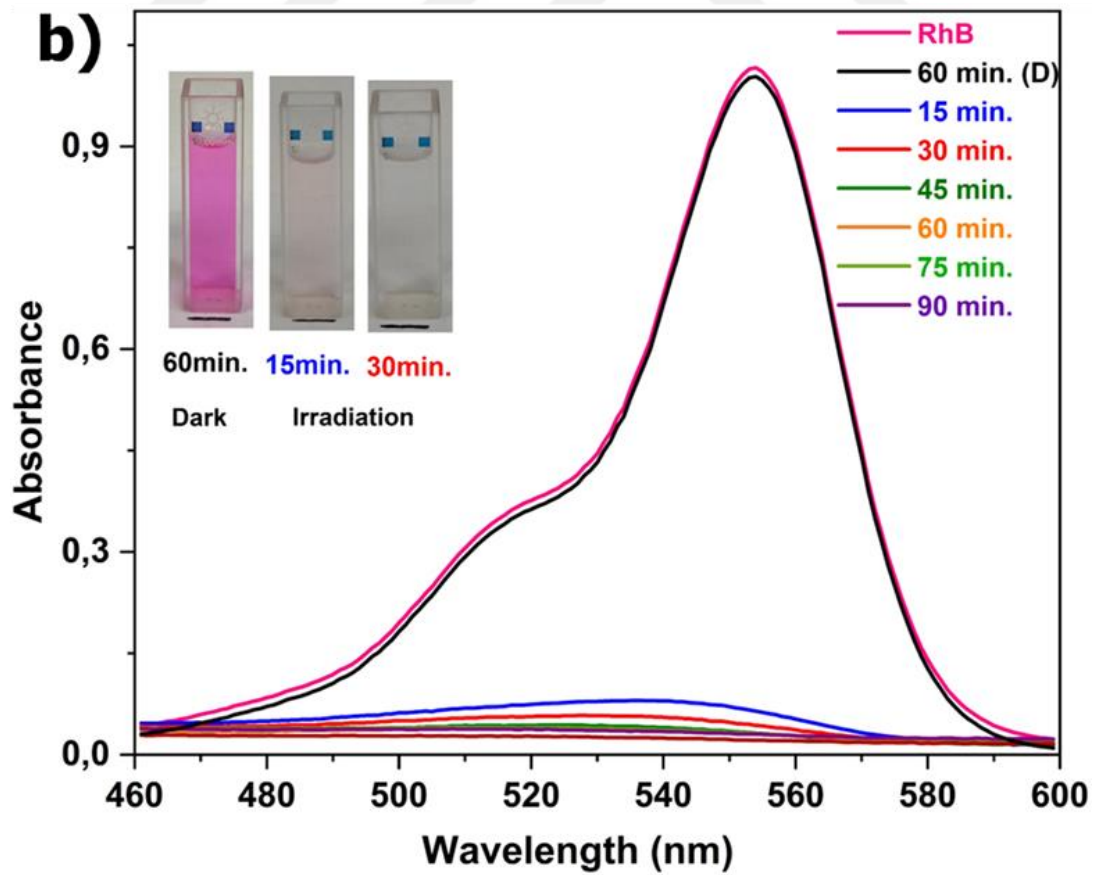
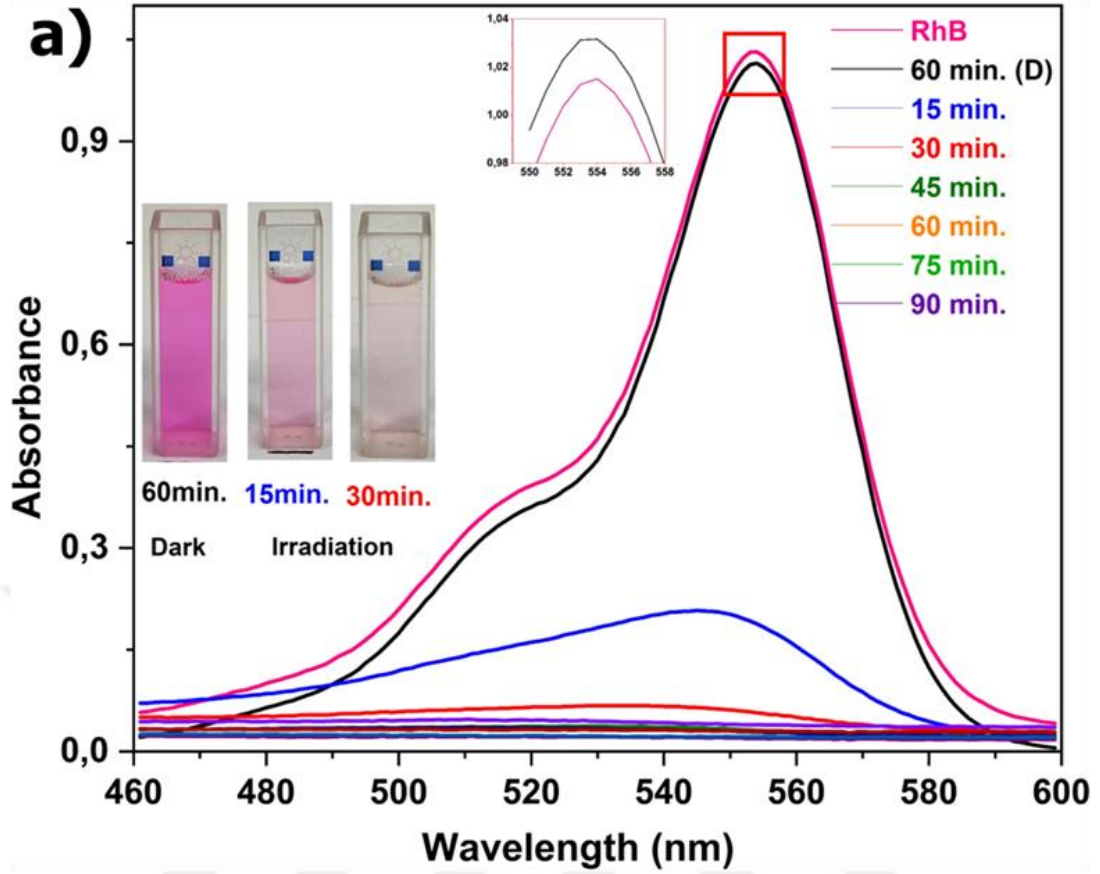
Karşılaştırma yapabilmek amacıyla herhangi bir katalizör ilavesi olmayan bir boya çözeltisi de aynı deneysel koşullar altında UV ışığına maruz kalmıştır. Katalizör ilave edilmediği durumda RhB boya çözeltisinin karanlık ortamda tutulup ardından 90 dakika UV ışığına maruz bırakılması sonrasında çözeltideki RhB moleküllerinin çok az oranda uzaklaştırılabilmesinden RhB boyanın UV ışık altında stabil davrandığı sonucuna ulaşılabilmektedir. Katalizör eklenmeden UV ışığında RhB'nin herhangi bir aktivasyon sergilemediği, bu nedenle, katalizör içeren boyar madde çözeltisinde gözlenen tüm bozunmanın SnO_2 nanoparçacıklarının katalizör etkisine atfedilebileceği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. RhB fotokatalitik bozunmasına farklı dozajlarda (0, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg) aşılammış SnO_2 nanoparçacıklarının ilavesinin etkisi.

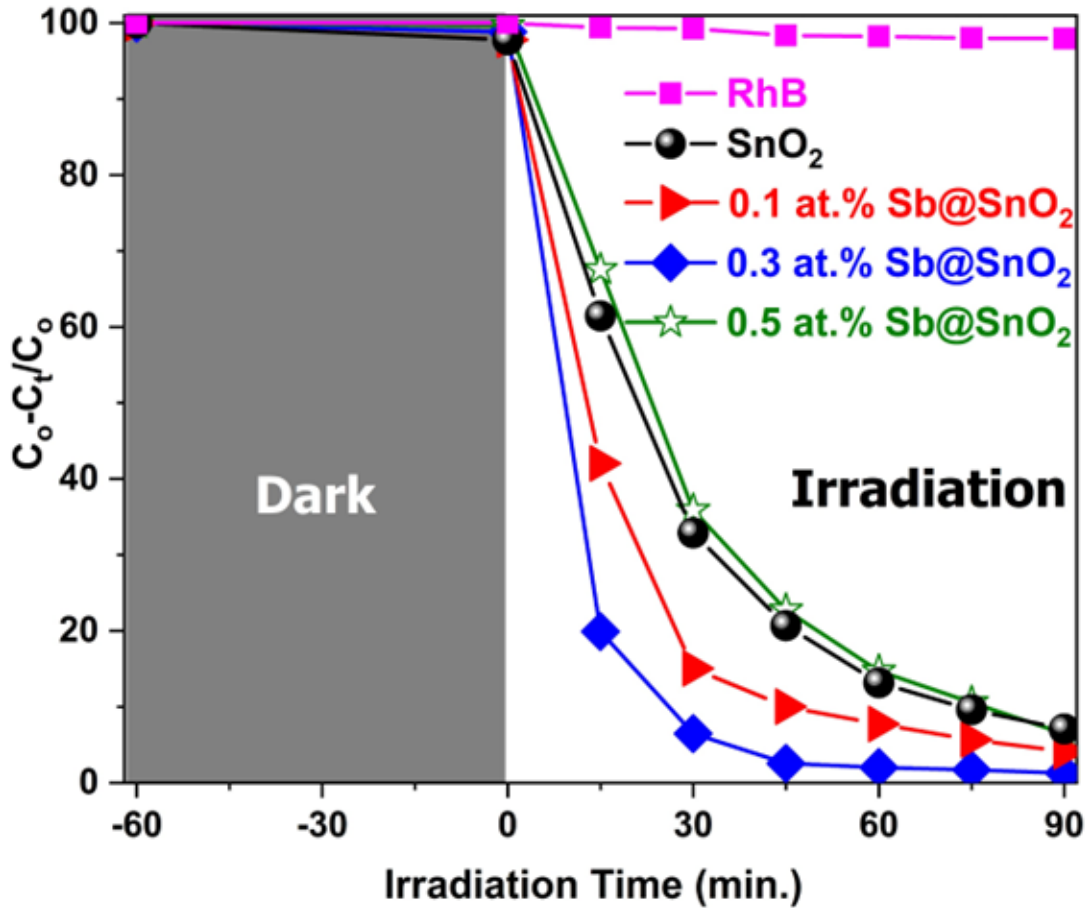
Sonuçlar ilave edilen SnO_2 nanoparçacıklarının dozajının 10, 20 ve 30 mg eklenmesinde 90 dakikalık UV ışık altında karıştırma sonucunda RhB konsantrasyonunda %12,3, %83,8 ve %95,6 oranlarında azalma olduğunu göstermektedir. Bu durum daha

yüksek katalizör dozajının ilavesi ile katalizör yüzeyinde uyarılacak foton sayısında artışa ve buna bağlı olarak daha fazla oranda elektron-boşluk çiftinin oluşmasına neden olacaktır. Elektron-boşluk çiftlerinin hidroksil radikalleri oluşturarak boya moleküllerinin CO₂ ve H₂O molekülleri oluşturacak şekilde parçalanmasına katkı verdiği bilinmektedir. Sonuç olarak, artan elektron-boşluk çifti sayesinde boya moleküllerinin katalitik olarak bozunumu ile açıklanabilir. Şekil 8'den aşılammış SnO₂ nanoparçacıkların katalizör olarak ilavesinde en iyi boya giderim aktivitesinin 30 mg SnO₂ ilavesinde ulaşıldığı görülmektedir. Katalizör dozajı 40 ve 50 mg'a yükseltildiğinde, boya çözeltisi içerisinde artan nanoparçacık varlığından kaynaklanan ışık saçılması nedeniyle boya bozunumu 30 mg'a göre azalmıştır. Diğer bir ifadeyle katalizör yüklemesi belirli bir seviyeden fazla olduğunda, foton sayısı doygunluk değerine doğru eğim gösterecek ve katalizör tanecikleri ışın yolunda birbirlerini engelleyerek taneciklerin bir kısmının ışıktan yeteri kadar aydınlanmamasına sebep olacaktır. Ayrıca, gelen ışının aşırı miktardaki fotokatalizör nedeniyle katalizör taneciklerine çarparak geri yansması beklenmektedir (Konstantinou & Albanis, 2014). Bu etkiler sonucunda kataliz miktarının belirli bir seviyeden fazla olması (30mg) bozunum oranında azalmaya sebep olmuştur. Literatürde benzer sonuçlar farklı yarı iletken nano-katalizörler için de rapor edilmiştir (Konstantinou & Albanis, 2004). Sonuç olarak çalışılan dozaj miktarları arasından RhB'nin %95,6'sını uzaklaştırması ile 30 mg katalizör dozu en iyi foto katalitik performans sergileyerek Sb aşılammış SnO₂ nanoparçacıkların boya giderim performansları ile karşılaştırmak için optimum katalizör dozu olarak seçilmiştir.



Şekil 4.10. (a) %0.1 ve (b) %0.3 Sb katkılı SnO_2 nanoparçacıklarının varlığında RhB çözeltilerinin gerçek zamanlı absorpsiyon spektrumları ve dijital görüntüleri.

Şekil 4.10 (a) ve (b)'de sırası ile atomik olarak %0.1 ve %0.3 Sb katkılı SnO₂ nanoparçacıklarının varlığında RhB çözeltilerinin gerçek zamanlı absorpsiyon spektrumları ve dijital görüntülerini verilmiştir. UV ışık altında RhB moleküllerinin bozunumuna Sb aşılamanın etkisinin belirlenmesi amacıyla Şekil 4.9 (a) ve (b)'de verilen absorpsiyon pik şiddetleri ile Şekil 4.8'de verilen aşılama yapılmamış SnO₂ nanoparçacıklarının RhB bozum absorpsiyon pik şiddetlerindeki değişim önemlidir. Bu kapsamda Sb aşılama ile pik şiddetlerinin aşılama yapılmamış numuneye göre daha kısa sürede düşük şiddetlere düştüğü görülmektedir. Ek olarak Şekil 4.10 (a)'da verilen anlık dijital görüntülerden ise pik şiddetlerindeki değişimle uyumlu şekilde %0.1 Sb aşılama yapılmamış SnO₂ nanoparçacıkların eklendiği RhB boya çözeltisinin rengi 60 dakikalık karanlıkta karıştırma sonrası parlak pembeden 15 dakikalık UV ışık altında karıştırma sonrası toz pembeye ve 30 dakikalık ışık altında karıştırma sonrası ise açık pembeye döndüğü görülmektedir. Şekil 4.10 (b)'de ise 60 dakikalık karanlıkta karıştırma sonrası parlak pembe olan %0.3 Sb aşılama yapılmamış SnO₂ eklenmiş boya çözeltisinin rengi 15 dakikalık UV ışık altında karıştırma sonrası açık pembeye ve 30 dakikalık ışık altında karıştırma sonrası ise neredeyse şeffaf hale geldiği görülmektedir.



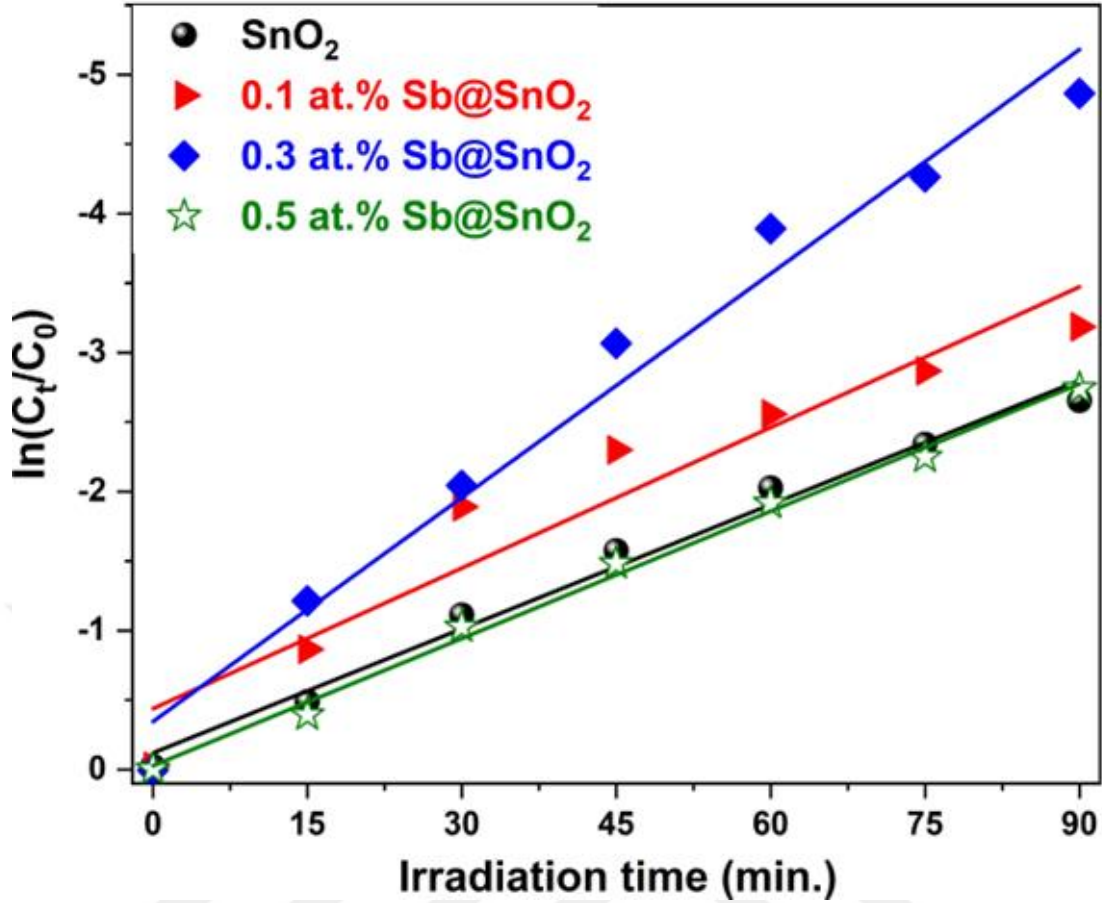
Şekil 4.11. Farklı oranlarda Sb katkılanmış SnO₂ nanoparçacıklarının UV ışık altındaki fotokatalitik bozunumu

Şekil 4.11 farklı oranlarda Sb katkılanmış SnO₂ nanoparçacıklarının varlığında RhB'nin UV ışık altında fotokatalitik bozunumunun zamansal seyrini göstermektedir. Katalizör eklenmemiş RhB'nin bozunma davranışını da karşılaştırma yapmak için Şekil 10'da verilmiştir. RhB bozunum oranlarının belirlenebilmesi için Denklem (2)'de verilen denklik uygulanmıştır. Sb aşılamanın boya bozunumu üzerindeki etkisi incelendiğinde tüm Sb aşılama yapılmamış SnO₂ nanoparçacıklarının, katalizör eklenmemiş boya çözeltisinden ve aşılama yapılmamış SnO₂ nanoparçacıklarının ilave edildiği boya çözeltisinden daha iyi bir fotokatalitik verimlilik gösterdiği açıkça görülmektedir. Çizelge 4.3'de aşılama yapılmamış ve farklı oranlarda Sb aşılama yapılmamış SnO₂ nanoparçacıklarının ilave edilmiş boya çözeltilerinin 30 ve 90. dakika UV ışığına maruz bırakılmaları sonrası RhB moleküllerinin bozunma ve kinetik değerleri listelenmiştir.

Çizelge 4.3. Aşılammamış ve farklı oranlarda Sb aşılammış SnO₂ nanoparçacıkların ilave edilmiş boya çözeltilerinin 30 ve 90. dakika UV ışığına maruz bırakılmaları sonrası RhB moleküllerinin bozunma ve kinetik değerleri.

Numune İçeriği	Bozunma aktivitesi		k _{app} (dk ⁻¹)	R ²
	30 dk.	90 dk.		
SnO ₂	85.0	95.9	0.0298	0.987
0.1 at.% Sb@SnO ₂	89.4	97.4	0.0337	0.924
0.3 at.% Sb@SnO ₂	83.1	99.8	0.0537	0.976
0.5 at.% Sb@SnO ₂	66.1	93.5	0.0350	0.995

Çalışılan kompozisyonlar içinde en iyi sonuç 30 dakikalık UV ışığına maruz kalma sonrasında neredeyse tam renk giderimine ulaşan %0,3 Sb içeren SnO₂ nanoparçacıklarda elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere %0,3 Sb katkısına kadar Sb miktarının artması ile bozunma artarken %0.5 Sb katkısı bozunmayı azaltmaktadır. Bunun olası açıklaması olarak fazla miktardaki Sb iyonları SnO₂ fotokatalizörünün yüzeyini kapatarak ışığın geçmesini engellemesiyle açıklanabilir. Işık yoluyla üretilen elektronlar değerlik bandından iletim bandına doğru hareket etmektedirler. XRD ve XPS sonuçlarından anlaşıldığı üzere Sb iyonları katkılı olduğunda SnO₂ kristal yapısı içinde Sn⁺⁴ iyonları ile yer değiştirerek SnO₂'ye göre göre daha düşük değerde yeni enerji bantları oluşmasını sağlarlar. Valans bandında bulunan elektronların Sb aşılması sonucunda oluşan enerji seviyelerine uyarılmaları sonucunda oluşacak yeni elektron-boşluk çifti sayısı aşılama yapılmamış SnO₂ kıyasla artmaktadır. Ayrıca ışık yolu ile üretilmiş olan elektronlar, süperoksit radikallerini oluşturabilmek için fotokatalizörün yüzeyine kolayca transfer edilebilirler. Böylelikle Sb katkılı SnO₂'de elde edilen fotokatalitiksel verim, saf SnO₂'ye göre fazla olmaktadır. Litaratürde aşılama ile yarı iletken nanoparçacıkların fotokatalitik etkilerinin iyileştirilmesi üzerine benzer sonuçlar yayınlanmıştır (Altintas Yildirim et al., 2016; Altintas Yildirim et al., 2013; Baylan & Altintas Yildirim, 2019; Ersöz & Altintas Yildirim, 2022).



Şekil 4.12. RhB bozunumunun lineer simülasyon eğrilerine etkisi

RhB'nin bozunumu için kinetik lineer simülasyon eğrileri, bozunum tepkimelerinin Langmuir-Hinshelwood mekanizmasını izlediğini ortaya koymaktadır. ($C_0=5$ mg/L gibi) düşük başlangıç konsantrasyonlarında, görünürde birinci derece model denklemi birinci derece hız sabitini (k) belirlemek için kullanılabilir.

Boya moleküllerinin bozunum kinetiğini açıklamak için Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli kullanılmıştır. Bu modelde bozunma, birinci mertebe bir bozunma reaksiyonu kullanılarak tanımlanabilir:

$$k = -\frac{dC}{dt} = k_r C_s \quad (4.1)$$

Burada k reaksiyonun kinetik katsayısı ve C_s bozunan çözeltinin konsantrasyonudur. Langmuir soğurma izoterm modeline göre C_s konsantrasyonunu

$$-(\ln C_t - \ln C_0) = kt \Rightarrow -\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (4.2)$$

sonucuna ulaşılır. Burada ln doğal tabanlı logaritmayı temsil etmekte olup reaksiyon oranı sabiti, t'ye göre çizilmiş $-\ln(C/C_0)$ 'nin eğiminden belirlenebilir ve birimi (dakika)⁻¹'dir. Bu bağlamda, tüm örnekler için ln (C_t/C₀) değerlerinin ışına süresinin bir fonksiyonu olarak değişim eğrileri Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.11'deki aşılama yapılmamış SnO₂, at. %0.1, 0.3, ve 0.5 Sb aşılammış SnO₂ nanoparçacıkların ilavesinde elde edilen eğrilerin eğimlerinden RhB bozunumu için belirlenen k reaksiyon oranı sabitleri sırasıyla 0.0298, 0.0337, 0.0537 ve 0.0350 dakika⁻¹şeklindedir. Bu sonuçlara göre, % 0.3 at. Sb aşılammış SnO₂ nanoparçacıkların k değeri, saf SnO₂ nanoparçacıkların k sabitlerinden neredeyse 2 kat daha yüksektir. Fazla miktarda aşılama iyonları eklendiğinde (% 0.5 at. Sb) Sb iyonları tarafından ışığın engellenmesi nedeniyle boya bozunum kinetiğinde bir azalma görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1.Sonuçlar

Günümüzde temiz su kaynaklarının azaldığı herkes tarafından bilinen bir gerçektir. Su kaynaklarının kirlenmesine etkilerden biride boyar madde kullanan sanayi kuruluşlarından çıkan atıkların sulara karışmasıdır. Yapılan tez çalışması kapsamında alınan sonuçlar sadece Türkiye'de değil tüm dünyada yaşam kalitesini artıracak gibi gelecek nesiller için temiz su kaynaklarının daha fazla tükenmemesine de katkıda bulunacaktır.

Çalışma kapsamında Sb@SnO₂ yapılarının diğer sentez yöntemlerine göre uygulanabilirliği daha kolay olan bir yöntemle homojen bir şekilde sentezlenmiştir. Hidrotermal yönteminin ek bir ısıl işlem gerektirmeden düşük sıcaklıklarda sentez sağlayan bir yöntem olduğundan dolayı Sb@SnO₂ nanoparçacıkların düşük maliyetli bu yöntem ile sentezlenmesi avantaj sağlamaktadır. Ayrıca çevreye duyarlı bir yöntemin seçilmiş olması, çevre dostu SnO₂ yapılarının tez çalışmasının amacına uygun bir şekilde sentezlenmesini sağlamış olur.

Bu çalışmada atık sulara karışmış organik tabanlı sentetik bir boya olan Rodamin B boyar maddesinin UV ışığın etkisi ile çevreye zararsız bir şekilde CO₂ ve H₂O su

moleküllerine dönüştürerek uzaklaştırılması amacıyla Sb aşılansmış SnO₂ nanoparçacıklar hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmişlerdir. RhB boya molekülerinin bozunumunda Sb aşılama miktarının etkisinin belirlenebilmesi amacıyla Sb atomik olarak %0,1, 0,3 ve 0,5 oranlarda olacak şekilde eklenmiştir. Ek olarak karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla Sb katkılanmamış SnO₂ nanoparçacıklarda aynı hidrotermal sentez koşullarında sentezlenmişlerdir. Yüksek Lisans tez çalışmaları kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir.

- Tez çalışmaları kapsamında üretilen tüm numunelerin yapısal özellikleri XRD ve XPS analizleri ile incelenmiştir ve sonuçlar değerlendirilmiştir.
 - XRD analizinden elde edilen bulgulara göre Sb aşılansmış numunelerde sadece SnO₂ kristal yapısından kaynaklı pikler çıkmıştır. Bu sonuç üretilen tüm numunelerin SnO₂ yapısında olduğunu göstermektedir.
 - Sb ilavesi SnO₂ yapısının kristalliğini etkilememiştir.
 - %0,1 Sn aşılansmış numunenin XRD deseninde SnO₂ fazlarının pik pozisyonlarında küçük 2θ açılara doğru bir miktar kaymaya neden olmuştur. Bu kayma Sn⁺⁴ (0,69Å), Sb⁺³ (0,76Å) ve Sb⁺⁵ (0,69Å) iyonlarının iyonik yarıçapları ile açıklanabilir. Aşılama ile eklenen Sb iyonları SnO₂ kristal yapısına Sb⁺⁵ değerlikte yer alan atom olarak yerleşirse kristal kafeste herhangi bir genişleme yada daralmaya neden olmayacağı için pik pozisyonlarında bir kaymayada neden olmayacaktır. Ancak Sb iyonları SnO₂ kristal yapısına Sb⁺⁵ değerlikte yer alan atom olarak yerleşirse Sb⁺⁵ iyonlarının Sn⁺⁴ iyonları ile kıyaslandığında daha büyük iyonik yarıçapa sahip olmasından dolayı kristal kafeste bir genişlemeye sebep olacaktır. Bunun sonucu olarak XRD pikleri daha küçük 2θ açılarında ortaya çıkacaktır. Tez çalışmaları kapsamında üretilen numunelerin pik pozisyonlarına göre SnO₂ kristal yapısında Sn⁺⁴ iyonlarının yerine Sb⁺³ ve Sb⁺⁵ iyonlarının yük denkliliğini sağlayacak şekilde yerleştikleri sonucuna ulaşılmaktadır.
 - XPS analiz sonuçlarına göre ise aşılama sonucunda Sn(3d) ve O(1s) piklerinde atomların bağ çevrelerinin değişmesinden kaynaklı pik kayması gözlemlenmiştir. Sb'dan kaynaklı yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu incelendiğinde ise XRD sonuçları ile uyumlu şekilde Sb⁺³ ve Sb⁺⁵ iyonlarının SnO₂ kristal yapısında eklendiği anlaşılmaktadır.

- Tez çalışmaları kapsamında üretilen tüm numunelerin boya giderim performansları RhB sentetik boyasına karşı UV ışık altında incelenmiştir ve sonuçlar değerlendirilmiştir.
 - İlk olarak SnO₂ nanoparçacıkların boya giderim performansı belirlenmiştir. Bu kapsamda fotokatalitik aktiviteyi belirleyen en önemli parametrelerden biri olan katalizör dozajı çalışmaları yapılmıştır. 0-50 mg arasında değişen dozajlarda SnO₂ nanoparçacıklardan eklenmiş boya çözeltisinin UV ışık altındaki davranışı incelendiğinde en iyi performansın 30 mg katalizör eklendiği durumda ulaşıldığı tespit edilmiştir.
 - Sb aşılamanın SnO₂ nanoparçacıkların katalitik etkisinin belirlenmesi amacıyla boya çözeltisinin içine farklı oranlarda Sb eklenmiş (%0,1, 0,3 ve 0,5) SnO₂ nanoparçacıklardan eklenmiştir. Sonuç olarak en iyi boya giderim performansına 45 dakikalık UV ışığına maruz kalma sonrasında neredeyse tam renk giderimine ulaşan %0,3 Sb aşılanmış SnO₂ nanoparçacıklarda ulaşılmıştır.

5.2.Öneriler

- Farklı aşılama elementleri eklenerek SnO₂ nanoparçacıkların RhB boya giderim performansları belirlenebilir.
- Sb aşılama SnO₂ parçacıkların farklı boyar maddelerin gideriminde fotokatalitik aktivitesinin belirlenebilir.
- Sb aşılama SnO₂ nanoparçacıkların görünür ışık altında davranışlarının incelenebilir.
- Farklı karakterizasyon teknikleri uygulayarak Sb etkisinin boya giderimindeki etkisi daha detaylı incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Akın, S. (2012). *SnO₂ Filmlerinin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi* Anadolu University (Turkey)].
- Altintas Yildirim, O., Arslan, H., & Sönmezoğlu, S. (2016). Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts. *Applied surface science*, 390, 111-121.
- Altintas Yildirim, O., Unalan, H. E., & Durucan, C. (2013). Highly Efficient Room Temperature Synthesis of Silver-Doped Zinc Oxide (ZnO: Ag) Nanoparticles: Structural, Optical, and Photocatalytic Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(3), 766-773.
- Ay, B. (2011). *Dikarboksilik asit grupları içeren geçiş metal komplekslerinin hidrotermal sentezi, UV etkileşimlerinin ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi* Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Baylan, E., & Altintas Yildirim, O. (2019). Highly efficient photocatalytic activity of stable manganese-doped zinc oxide (Mn:ZnO) nanofibers via electrospinning method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 103, 104621. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104621>
- Bhattacharyya, K. G., & Sarma, A. (2003). Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes and pigments*, 57(3), 211-222.
- Bouznit, Y., & Henni, A. (2019). Characterization of Sb doped SnO₂ films prepared by spray technique and their application to photocurrent generation. *Materials Chemistry and Physics*, 233, 242-248.
- Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental chemistry of the elements*.
- Chien, A. T. (1998). *Hydrothermal epitaxy of perovskite thin films*. University of California, Santa Barbara.
- Cooper, R. G., & Harrison, A. P. (2009). The exposure to and health effects of antimony. *Indian journal of occupational and environmental medicine*, 13(1), 3-10.
- Costa, I., Colmenares, Y., Pizani, P., Leite, E., & Chiquito, A. (2018). Sb doping of VLS synthesized SnO₂ nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 695, 125-130.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- Çağlayan, M. G. (2014). Aminoglikozidlerin altın ve gümüş nanoparçacıklar kullanılarak spektroskopik tayinleri.
- Ding, Y., Niu, L., Chen, Y., & Wang, M. (2023). Effect of Sb Doping on Structure and Humidity Sensing Properties of SnO₂ Synthesized by Hydrothermal Method. *Crystal Research and Technology*, 58(11), 2300187.
- Eral, L. (2006). *Hydrothermal synthesis and characterization of transition metal (Mn and V) oxides containing phosphates*. Izmir Institute of Technology (Turkey).
- Ersöz, E., & Altintas Yildirim, O. (2022). Green synthesis and characterization of Ag-doped ZnO nanofibers for photodegradation of MB, RhB and MO dye molecules. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 59(5), 655-670. <https://doi.org/10.1007/s43207-022-00202-3>
- Garbassi, F. (1980). XPS and AES study of antimony oxides. *Surface and interface analysis*, 2(5), 165-169.
- Jia, X., Liu, Y., Wu, X., & Zhang, Z. (2014). A low temperature situ precipitation route to designing Zn-doped SnO₂ photocatalyst with enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 311, 609-613.

- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14.
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2014). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 49, 1-14.
- Laurent, J.-M., Smith, A., Smith, D. S., Bonnet, J.-P., & Clemente, R. R. (1997). Morphology and physical properties of SnO₂-based thin films deposited by the pyrosol process from dibutyltindiacetate. *Thin Solid Films*, 292(1-2), 145-149.
- Link, S., & El-Sayed, M. A. (1999). Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. In (Vol. 103, pp. 8410-8426): ACS Publications.
- Nagano, K., Nishizawa, T., Umeda, Y., Kasai, T., Noguchi, T., Gotoh, K., Ikawa, N., Eitaki, Y., Kawasumi, Y., & Yamauchi, T. (2011). Inhalation carcinogenicity and chronic toxicity of indium-tin oxide in rats and mice. *Journal of occupational health*, 53(3), 175-187.
- Nasser, R., & Elhouichet, H. (2018). Production of acceptor complexes in sol-gel ZnO thin films by Sb doping. *Journal of Luminescence*, 196, 11-19.
- Ni, J., Zhao, X., Zheng, X., Zhao, J., & Liu, B. (2009). Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO₂ thin films. *Acta Materialia*, 57(1), 278-285.
- Omura, M., Tanaka, A., Hirata, M., Inoue, N., Ueno, T., Homma, T., & Sekizawa, K. (2002). Testicular toxicity evaluation of indium-tin oxide. *Journal of occupational health*, 44(2), 105-107.
- Pearce, C., Lloyd, J., & Guthrie, J. (2003). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and pigments*, 58(3), 179-196.
- Racheva, T., & Critchlow, G. (1997). SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process. *Thin Solid Films*, 292(1-2), 299-302.
- Ran, L., Zhao, D., Gao, X., & Yin, L. (2015). Highly crystalline Ti-doped SnO₂ hollow structured photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of organic dyes. *CrystEngComm*, 17(22), 4225-4237.
- Ravichandran, K., & Philominathan, P. (2008). Fabrication of antimony doped tin oxide (ATO) films by an inexpensive, simplified spray technique using perfume atomizer. *Materials Letters*, 62(17-18), 2980-2983.
- Riman, R. E., Suchanek, W. L., & Lencka, M. M. (2002). Hydrothermal crystallization of ceramics. *Annales de Chimie Science des Materiaux*,
- Salehi, A. (2002). Selectivity enhancement of indium-doped SnO₂ gas sensors. *Thin Solid Films*, 416(1-2), 260-263.
- Shanmugam, N., Sathya, T., Viruthagiri, G., Kalyanasundaram, C., Gobi, R., & Ragupathy, S. (2016). Photocatalytic degradation of brilliant green using undoped and Zn doped SnO₂ nanoparticles under sunlight irradiation. *Applied Surface Science*, 360, 283-290.
- Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Marinas, B. J., & Mayes, A. M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301-310.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [Article]. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5), 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Türkyılmaz, M. (2021). Endosülfanın gümüş katkılı manyetik fotokatalizör ile gideriminin incelenmesi ve Taguchi deney tasarım metoduyla optimizasyonu.

- Wang, R., Wu, J., Wei, S., Zhu, J., Guo, M., Zheng, Q., Wei, M., & Cheng, S. (2022). Gadolinium-doped SnO₂ electron transfer layer for highly efficient planar perovskite solar cells. *Journal of Power Sources*, 544, 231870.
- Wang, Y., Mu, Q., Wang, G., & Zhou, Z. (2010). Sensing characterization to NH₃ of nanocrystalline Sb-doped SnO₂ synthesized by a nonaqueous sol-gel route. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145(2), 847-853.
- Yıldırım, Ö. A., Unalan, H. E., & Durucan, C. (2013). Highly efficient room temperature synthesis of silver-doped zinc oxide (ZnO: Ag) nanoparticles: structural, optical, and photocatalytic properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(3), 766-773.
- Yılmaz, Z. (2004). *Hidrotermal yöntemlerle kaolin'in dekompozisyonu* [Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Yoshimura, M., & Byrappa, K. (2008). Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, 43, 2085-2103.
- Zhong, X., Yang, B., Zhang, X., Jia, J., & Yi, G. (2012). Effect of calcining temperature and time on the characteristics of Sb-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by the sol-gel method. *Particuology*, 10(3), 365-370.
- Zhou, Z., Cui, R., Pang, Q., Wang, Y., Meng, F., Sun, T., Ding, Z., & Yu, X. (2001). Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process. *Applied Surface Science*, 172(3-4), 245-252.